UNIVERSITE PAUL SABATIER

U.E.R. DES SCIENCES MEDICALES

TOULOUSE III

ANNEE 1972 N°68

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA LIAISON PORCELAINE-ALLIAGE PRECIEUX DANS LES PROTHESES CERAMO-METALLIQUES

THÈSE

POUR LE DOCTORAT EN MEDECINE

(Diplôme d'Etat)

Présentée et soutenue publiquement en mai 1972

par

Christian CENAC

Ancien Externe des Hôpitaux

JURY

MM.	CADENAT	Président
	DARDENNE	Assesseurs
	MONTASTRUC	
	SOLEILHAVOUP	
	UTHEZA	Suppléant

Imprimée au C. E. I. P.

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546526_0044

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA LIAISON PORCELAINE-ALLIAGE PRECIEUX DANS LES PROTHESES CERAMO-METALLIQUES

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE PAUL SABATIER

Président de l'Université	M. LARENG
1e Vice-Président	M. MATHIS
2e Vice-Président	M. MARTIN

TABLEAU DU PERSONNEL

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

DES SCIENCES MEDICALES

Directeur de l'Unité des Sciences Médicales
TOULOUSE-PURPAN — M. MONNIER

Directeur de l'Unité des Sciences Médicales
TOULOUSE-RANGUEIL — M. ENJALBERT

HONORARIAT

Doyens honoraires: MM. CALVET, BRUSTIER, LAZORTHES
Professeurs honoraires:
MM. VALLOIS, TAPIE, DELAS, RISER, BUGNARD, VINCENT, MOREL, CALMETTES, THOMAS, LAGROT, DESFORGES-MERIEL, FABRE P., JAHIER, SENDRAIL, PONS.

PROFESSEURS

Clinique Médicale & Cardiologique	MM. DARDENNE	P
Clinique Médicale Sud	GADRAT	P
Clinique Chirurgicale	GEDEON	R
Clinique Chirurgicale A & Gynécologie	POULHES	R
Clinique Chirurgicale B & du Cancer	GRIMOUD	P
Clinique Chirurgicale Infantile et Orthopédie	PASQUIE	P

Clinique Chirurgicale Orthopédique et Traumatologique	MM.	FICAT	R
Clinique de Chirurgie Cardio-Vasculaire		ENJALBERT	R
Clinique des Maladies Cutanées et Syphilitiques		BAZEX	P
Clinique des Maladies des voies urinaires		LHEZ	R
Clinique des Maladies Infectieuses		ARMENGAUD	P
Clinique Médicale Infantile & Puériculture		SOREL	P
Clinique Médicale de la première enfance		REGNIER	P
Clinique de Neuro-Chirurgie		LAZORTHES G.	R
Clinique Neurologique & Psychiatrique		GERAUD	R
Clinique Obstétricale		PONTONNIER	R
Clinique Odonto-Stomatologique		CADENAT	R
Clinique Ophtalmologique		DEODATI	R
Clinique O.R.L. & Chirurgie Maxillo-faciale		CALVET	P
Clinique de Pneumo-phtisiologie		DELAUDE	P
Clinique Rhumatologique		RUFFIE R.	P
Accouchement et Obstétricie Sociale		MONROZIES	P
Anatomie		BASTIDE	P
Anatomie Pathologique		FABRE Jacques	P
Anatomie Appliquée		...	..
Anesthésie & Réanimation		LARENG L.	P
Bactériologie et Virologie	Mme	ENJALBERT	R
Biophysique Médicale A	MM.	AUVERGNAT	P
Biophysique Médicale B		BRU	R
Cardiologie Clinique & Expérimentale		CALAZEL	R
Chimie Biologique		VALDIGUIE P.	P
Electro-radiologie		MARQUES	R
Embryologie Générale		BROUSSY J.	P
Hématologie		RUFFIE J.	P
Histologie		BIMES	R
Hydrologie Thérapeutique & Climatique		DENARD	P
Hygiène & Médecine Sociale		MONNIER	P
Immunologie		DUCOS	P

Médecine Légale & Médecine du Travail	MM.	PLANQUES	P
Pathologie Chirurgicale		DAMBRIN	P
Pathologie Générale & Médecine Expérimentale		BOULARD	P
Pathologie Médicale		RIBAUT	P
Physiologie		LAPORTE Y.	R
Physiologie Appliquée & Pharmacologie		BAISSET	R
Sémiologie & Clinique Médicale		LAPORTE J.	P
Thérapeutique		DARNAUD	R

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

Anatomie Pathologique	MM.	BOUISSOU	R
Biochimie Médicale		DOUSTE-BLAZY	R
Histologie & Embryologie		GUILHEM	R
Histologie & Embryologie		PLANEL	P
Neurologie		RASCOL	P
Oto-Rhino-Laryngologie		CLAUX	R
Physiologie		MONTASTRUC	R
Physiologie		BESSOU	P
Pneumo-phtisiologie		MIGUERES	R
Médecine Interne		LE TALLEC	R

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Anatomie Pathologique	MM.	FABRE Jean	P
Bactériologie, Parasitologie, Virologie	Mme	LARENG M.B.	P
Biochimie Médicale	MM.	VALDIGUIE P.	P
Carcinologie		ESTRADE	P
Chirurgie Générale		SARRAZIN	R
Chirurgie Thoracique & Cardio-Vasculaire		ESCHAPASSE	P
Electro-Radiologie		ROULLEAU	R
Dermatologie, Vénérologie		DUPRE	R
Médecine Légale		GREZES-RUEFF	P
Médecine Générale & Thérapeutique		BOLLINELLI	P

Médecine Générale	MM.	ARLET	R
Pédiatrie		DALOUS	P
Neuro-Chirurgie		ESPAGNO J.	P
Psychiatrie		GAYRAL	P
Médecine Générale Thérapeutique		SUC	R
Médecine Générale		RIBET	R
Ophtalmologie		BEC	P
Physiologie		GERAL	R

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Anatomie & Organogénèse	MM.	JUSKIEWENSKI	R
Anesthésiologie		VIRENQUE C.	R
Bactériologie-Virologie	Mme	DIDIER	R
Biophysique	MM.	REGIS	R
Biophysique		GUIRAUD R.	P
Cardiologie		BOUNHOURE	R
Chirurgie Générale		ESCAT J.	R
Chirurgie Générale		COSTAGLIOLA	P
Chirurgie Thoracique & Cardio-Vasculaire		PUEL	R
Gynécologie & Obstétrique		PONTONNIER G.	R
Histologie,Embryologie,Cytogénétique		SOLEILHAVOUP	P
Immunologie, Hématologie, Maladie du Sang		BIERME	R
Médecine Générale & Thérapeutique		BES	R
Médecine Interne		FEDOU	P
Médecine du Travail		PUJOL	P
Néphrologie		CONTE	P
Neurochirurgie		LAZORTHES Y.	R
Orthopédie,Traumatologie,Chirurgie plastique		UTHEZA Guy	R
Parasitologie		LARROUY	P
Pédiatrie, Génétique Médicale		ROCHICCIOLI	R
Pneumo-phtisiologie		ALBAREDE	P
Pneumo-phtisiologie		JOVER	R
Physiologie		PAGES	P
Radiologie		COMBES	P

Rhumatologie	MM. FOURNIER A.	P
Thérapeutique, Réanimation Médicale Rééducation fonctionnelle et Hydrologie	SALVADOR M.	P
Urologie	PONTONNIER F.	P

AGREGES

Chirurgie Générale	M. GAUBERT	P

AGREGES LIBRES

Chirurgie Générale	MM. SOUQUET	P
Pathologie Expérimentale	GLEIZES	R
Obstétrique	ESPAGNO G.	R

ADMINISTRATION

Secrétaire Générale de l'Université M. PRINEAU J.P.

(Purpan = P Rangueil = R)

Liste arrêtée le 10 mars 1972

L'Université Paul Sabatier déclare n'être pas responsable des opinions émises par les candidats.
(Délibération en date du 12 mai 1891)

Je dédie cette thèse:

A MA FEMME

A MA FILLE NATHALIE

A LA MEMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS

A MA GRAND-MERE

En témoignage de toute ma reconnaissance et de toute ma tendresse.

A MES PARENTS

Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour leur soutien constant et les sacrifices qu'ils se sont imposés pour moi.

Qu'ils trouvent ici l'expression de mon infinie reconnaissance et la grande affection que je ne cesserai d'avoir pour eux.

A MES BEAUX-PARENTS

Avec tous mes remerciements et avec tout mon attachement.

A MON FRERE

Je le remercie pour toute l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ma vie d'étudiant.

MEIS ET AMICIS

A NOTRE MAITRE ET PRESIDENT DE THESE:

MONSIEUR LE PROFESSEUR H. CADENAT

Professeur de Clinique Odonto-Stomatologique
Stomatologiste en chef des Hôpitaux

Vous avez bien voulu nous faire l'honneur d'accepter la présidence du jury de notre thèse après nous avoir accueilli dans votre service d'hôpital, avant même notre premier stage d'externe, où sous votre haute autorité, nous avons bénéficié de directives empreintes de compétence et d'expérience, nous mettant ainsi en mesure de réaliser une vocation ancienne.

Nous vous exprimons notre gratitude pour la bienveillante attention que vous nous avez consacrée.

A NOTRE JURY DE THESE:

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. DARDENNE

Professeur de Clinique Médicale et Cardiologique
Médecin des Hôpitaux

Vous nous avez profondément marqué par le dévouement attentif que vous témoignez à vos malades, donnant ainsi un exemple précieux à vos étudiants.

Nous avons profité de la qualité de votre enseignement aussi bien lors de vos cours magistraux qu'à l'occasion des visites hospitalières auxquelles nous avons pris part dans votre service en tant qu'externe.

Nous vous remercions respectueusement d'avoir accepté de juger notre travail.

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. MONTASTRUC

Professeur de Physiologie et de Pharmacologie

Nous avons conservé le souvenir de votre enthousiasme stimulant ainsi que de vos qualités pédagogiques; vous nous avez aussi témoigné une sympathie active. Nous vous en savons un gré tout particulier.

Nous sommes très honoré de vous compter parmi les membres de notre jury.

MONSIEUR LE DOCTEUR J.P. SOLEILHAVOUP

Maître de Conférence Agrégé d'Histologie, Embryologie et Cytogénétique

Même si une amitié commune a été à l'origine de notre démarche pour solliciter votre participation au jury de notre thèse, nous avons été touché par la spontanéité de votre accord, bien que l'estime déférente que nous vous portons depuis longtemps nous l'ai fait pressentir.

Nous vous prions de trouver ici l'expression de notre vive gratitude.

MONSIEUR LE DOCTEUR G. UTHEZA

Maître de Conférence Agrégé Orthopédie Traumatique et Chirurgie Plastique
Chirurgien des Hôpitaux

Nous avons été sensible à la sollicitude agissante et entraînante que nous avons rencontrée auprès de vous dès le début de nos études médicales et qui ne s'est jamais démentie depuis.

Nous vous en remercions sincèrement en vous assurant que nous sommes heureux de vous avoir pour juge.

NOUS TENONS A REMERCIER PARTICULIEREMENT:

MONSIEUR LE DOCTEUR SALESSES

Ancien Assistant à la Faculté
Attaché des Hôpitaux

Vous avez accepté de nous apporter votre aide dans l'élaboration de cette thèse et nous avons apprécié à son juste prix votre aimable contribution.

Nous vous assurons de notre sincère reconnaissance.

MONSIEUR LE DOCTEUR R. BARTHELEMY

Ancien Chef de Clinique Odonto-Stomatologique

Nous vous remercions vivement de la sympathie que vous nous avez toujours manifestée et des conseils pratiques et utiles, qu'à la faveur de votre grande expérience, vous nous avez dispensés.

MONSIEUR LE DOCTEUR GELY

Ancien Chef de Clinique Odonto-Stomatologique
Attaché des Hôpitaux

Nous avons beaucoup appris à votre contact et nous sommes heureux de vous exprimer nos sincères remerciements.

MESSIEURS LES DOCTEURS FABIE et COMBELLE

Chefs de Clinique Odonto-Stomatologique

En témoignage de notre reconnaissance.

NOS MAITRES DE LA FACULTE ET DES HOPITAUX

NOS MAITRES ET NOS AMIS

DE LA CLINIQUE ODONTO-STOMATOLOGIQUE

NOUS VOULONS ENFIN EXPRIMER NOS REMERCIEMENTS A:

MONSIEUR LE DOCTEUR P. DELPRAT

La constante bienveillance que vous avez bien voulu nous manifester depuis notre rencontre accidentelle ainsi que les conseils que vous nous avez généreusement prodigués - au point même de nous avoir orienté dans le choix du sujet de notre thèse - ont constitué pour nous le plus précieux des encouragements dans l'affermissement de notre vocation.

Nous vous prions d'accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

MONSIEUR THALAMAS

Docteur Ingénieur

Vous avez consenti à nous accorder une aide précieuse dans ce travail et vous avez grandement contribué à sa réalisation tant par vos avis éclairés que par l'emploi que nous avons pu faire d'un matériel de haute qualité conçu par vous et habilement mis au point.

Veuillez trouver ici le témoignage de notre sincère et déférente gratitude.

Nous remercions vivement le C.E.I.P. (Centre d' Etudes pour l' Industrie Pharmaceutique) ainsi que le Laboratoire Solac d'avoir mis à notre disposition leur centre de documentation et de nous avoir aidé tout au long de la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

HISTORIQUE

TITRE I: GENERALITES SUR LA NATURE DE LA LIAISON CERAMO-METALLIQUE.

A- La liaison mécanique.

B- La liaison physique.

C- La liaison chimique.

TITRE II: TRAVAUX EFFECTUES SUR L' EVALUATION CHIFFREE DE LA VALEUR DU JOINT CERAMO-METALLIQUE.

A- Les éprouvettes.

B- Les observations déjà faites.

TITRE III: TRAVAUX PERSONNELS.

A- Conception de l'éprouvette.

B- Réalisation de l'éprouvette.

C- Technique utilisée pour casser les éprouvettes.

D- Four à céramique.

E- Plan de travail.

F- Les résultats.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

La porcelaine présente des qualités remarquables du point de vue biologique, mais sa fragilité en a longtemps limité l'emploi, dans le domaine de la stomatologie, à des restaurations mécaniquement peu sollicitées.

Pour en étendre les indications, on a cherché à la rendre plus solide au moyen d'une armature métallique dans le but de réaliser un complexe qui s'apparenterait à celui de la dent naturelle où l'émail, dur mais cassant, est considérablement renforcé par la dentine sous-jacente.

Il convient de préciser dès à présent, comme l'ont démontré POGGIOLI et TULEFF en 1970, que toutes ces porcelaines sont des verres obtenus par frittage, c'est-à-dire des produits dont les composants sont mélangés, chauffés, refroidis brutalement et broyés à la granulométrie désirée; il s'agit de grains de fritte noyés dans un flux vitreux plus ou moins opacifié. Les porcelaines opaques, elles-mêmes, sont des verres qui ont des compositions qualitatives et quantitatives voisines, mais elles contiennent divers opacifiants: oxyde d'étain, oxyde de titane, oxyde de zirconium et zircon. C'est une phase cristalline cimentée par un flux vitreux.

Le fait que la porcelaine dentaire soit un verre implique que la technique céramo-métallique n'est pas une technique originale mais un simple émaillage sur métaux, quel que soit le métal utilisé.

Le but de notre étude sera donc de préciser la façon d'obtenir le complexe or-porcelaine le plus efficace pour réaliser des restaurations prothétiques, c'est-à-dire de préciser les conditions dans lesquelles la céramique adhérera le mieux possible à l'armature d'alliage précieux, étant souligné que le champ des investigations étant déjà suffisament ample l'étude n'a pas porté sur les céramiques cuites sur alliages d'acier inoxydables.

Au cours de cette étude seront successivement étudiés quatre alliages précieux vis-à-vis d'une seule et même céramique.

Ces quatre alliages respectivement désignés par les lettres A, B, C et D sont:

ARMATOR (Usine Genevoise de Dégrossissage d'Or)

CERAMCO (Jelenko)

HERADOR (Heraeus)

THERMOCRAFT (American Thermocraft Corp)

La céramique utilisée est la "BIODENT 950" de chez de Trey et, plus précisément, l'opaque BG 5; elle sera représentée par la lettre X.

Enfin, deux autres spécialités interviennent qui sont deux "agents de liaison", à savoir:

le BRITECOTE désigné par la lettre T

le BONDING AGENT désigné par la lettre U

qui seront utilisés respectivement avec les alliages B et D.

HISTORIQUE

Unir de la porcelaine et du métal, pour un usage dentaire, n'est pas une idée contemporaine.

Dès le XVIII ème siècle, le grand FAUCHARD fit des tentatives d'émaillage de bandes métalliques en s'inspirant de la technique des bijoutiers de l'époque. Ses résultats furent vivement critiqués par son collègue BOURDET, autre praticien notoire (1759).

On peut supposer que cette idée séduisante inspira d'autres spécialistes de ce temps, et vraisemblablement certains odontologistes du XIX ème siècle. Cependant, à part les expériences de MURPHY, qui pratiqua la cuisson de céramique sur une matrice de platine en 1837, et celles de LAND (grand-père de l'aviateur LINDBERG) qui oeuvra dans le même sens, aucun résultats digne d'intérêt n'est parvenu jusqu'à nous.

Il fallut attendre l'année 1906, et le brevet déposé par COURNAND, pour entrer dans l'ère des réalisations pratiques.

C'est en fait avec PENTEL en 1954, SILVER, KLEIN et HOWARD en 1956, et BRECKER la même année que trois types d'alliages vont être expérimentés: les uns à base de pla-

tine, d'autres à base de palladium et d'autres encore à base d'or. Les deux premiers seront peu à peu abandonnés en raison des difficultés que l'on rencontre pour couler les métaux en question, de leur médiocre adaptation marginale et de trop nombreuses fractures de la porcelaine.

Aussi bien ne sera-t'il traité dans la présente étude que des alliages à base d'or qui, pour des raisons de commodité, seront désignés sous le terme générique et classique d'ors.

JOHNSTON, DYKEMA et CUNNINGHAM (34) précisent, dès l'année 1956, certaines des conditions que porcelaine et alliage doivent remplir pour permettre la réalisation d'une prothèse céramo-métallique de qualité satisfaisante:

-l'alliage doit avoir des propriétés physiques analogues à celles des ors utilisés pour la construction de ponts conventionnels; une température de fusion suffisamment élevée pour que cet alliage ne subisse pas de déformation lors de la cuisson de la porcelaine, mais suffisamment basse pour qu'il puisse être travaillé au moyen d'un équipement de laboratoire classique;

-la porcelaine doit satisfaire à diverses exigences (adhérence au métal, solidité, dureté, stabilité de la teinte, choix de couleurs en harmonie avec celles des dents naturelles, persistance de la forme et de la texture, translucidité vraie et simulée).

Dans un traité récent (35), les mêmes auteurs insistent sur quatre principes fondamentaux, nécessaires à l'obtention d'un complexe céramo-métallique de qualité:

-adaptation des températures de fusion du métal et de cuisson de la porcelaine,

-correspondance rigoureuse des coefficients d'expansion thermique des deux matériaux,

-module d'élasticité et indice de dureté élevés pour l'alliage,

-forces de liaison importantes entre métal et céramique.

Des alliages et des porcelaines nouveaux ont été étudiés et perfectionnés pour répondre de façon toujours plus précise à ces exigences et l'on peut affirmer, qu'à l'heure actuelle, la technique céramo-métallique est au point.

Dès lors, pourquoi entreprendre de nouvelles recherches alors que tous les problèmes semblent avoir été résolus?

En fait, l'examen de très nombreuses publications témoigne des divergences de vue entre auteurs et fabricants qui préconisent des techniques très différentes, certains de ces derniers allant même jusqu'à recommander l'emploi d' "agents de liaison" qui devraient être appliqués sur l'alliage avant la cuisson de la céramique.

Les études faites sur les procédés couramment utilisés, pour extrêmement intéressantes qu'elles soient, peu-

vent paraître fragmentaires en ce sens qu'elles ne permettent pas une approche globale de la question et par conséquent le choix de la ou des meilleures techniques pour assurer la force d'union optimale entre or et céramique.

TITRE Ier

GENERALITES
SUR LA
NATURE DE LA LIAISON CERAMO-METALLIQUE

La nature d'une liaison particulièrement forte, plus élevée que la force de cohésion de la porcelaine, fut démontrée en Suisse par NALLY et BERTA (58) en 1965 après les expériences de JOHNSTON et al. Des forces de rupture de l'ordre de 2800 Kg/cm^2 ayant été mesurées entre deux matériaux de structure aussi dissemblable qu'un alliage et une porcelaine fortement vitrifiée, l'intérêt des chercheurs fut immédiatement éveillé et trois hypothèses furent avancées pour expliquer la nature de cette liaison qui pouvait être mécanique, physique ou chimique.

A.-LA LIAISON MECANIQUE.

Il est intuitivement admis qu'une surface rugueuse est plus rétentive qu'une surface polie, mais si les irrégularités favorisent la rétention, encore faut-il se souvenir qu'elles peuvent emprisonner des bulles d'air qui, ultérieurement, seront l'amorce de rupture de ce

joint. Ce sont les "points faibles de GRIFFITH". (27)

La pénétration de certains composants de la porcelaine dans les pores du métal, proposée par SILVER (87), ou la compression de la porcelaine sur l'alliage, selon VICKERY et BADINELLI (94), pourraient aussi être à l'origine de cette liaison mécanique.

Mais ces trois modes de liaisons mécaniques peuvent être éliminés par une préparation appropriée des échantillons. Malgré cela, la force de liaison entre porcelaine et alliage reste supérieure aux forces de cohésion de la porcelaine.

Il faut préciser que l'hypothèse de VICKERY et BADINELLI semble peu vraisemblable car les forces développées par les différences de coefficients d'expansion thermique seraient si considérables que la céramique éclaterait. De plus, elles n'interviendraient absolument pas pour des éprouvettes planes alors qu'elles seraient maximales pour des éprouvettes constituées d'une tige d'or noyée dans une masse de céramique.

B.-LA LIAISON PHYSIQUE PAR ADHESION.

Proposée par O'BRIEN et RYGE (66) en 1965, cette hypothèse met en jeu les forces de van der WAALS, liaisons secondaires résultant notamment de l'attraction entre molécules polarisées. Par la détermination de l'angle de contact entre l'adhésif (la porcelaine visqueuse

à haute température) et l'adhérent (le métal), il est possible de calculer le travail d'adhésion entre la porcelaine et différents métaux ou alliages, et d'en tirer une force de liaison théorique. Selon ces auteurs, cette force pourrait atteindre 5600 Kg/cm^2 dans les cas les plus favorables. Toutefois, les valeurs totales obtenues expérimentalement n'atteignent qu'environ 1000 Kg/cm^2.

En fait, les travaux de VICKERY et BADINELLI (94) en 1967, et aussi de SHELL et NIELSEN (85) dès 1962 ont démontré que la liaison par adhésion ne représentait qu'une faible partie des forces en présence et que les forces de liaison chimique devaient jouer un rôle non négligeable.

A l'appui de cette théorie, certains "agents de liaison" ont été recommandés comme ayant le pouvoir d'augmenter la mouillabilité de l'alliage par la céramique en fusion. De même, on a recommandé la cuisson de l'opaque sous atmosphère oxydante (à l'air libre ou sous une certaine pression d'oxygène) car on a constaté que cette technique augmentait également la mouillabilité du métal. Le dépolissage du métal a, lui aussi, été préconisé car la création à sa surface de crêtes et de sillons facilite son mouillage.

C.-LA LIAISON CHIMIQUE.

La liaison chimique entre une porcelaine ou verre et un métal ou alliage a suscité de nombreuses hypothèses

et théories.

PARTRIDGE (67) en 1949 propose entre autres l'hypothèse de la couche d'oxyde. D'après cette théorie, une couche d'oxyde, préalablement formée à la surface du métal, est dissoute dans l'émail jusqu'à ce que celui-ci parvienne directement au contact du métal. Le phénomène se poursuit jusqu'à saturation de l'émail par l'oxyde dans la zone de l'interface.

KING, TRIPP et DUCKWORTH (41) en 1959 parviennent aux conclusions suivantes:

-la liaison entre émaux céramiques et métaux peut être de nature chimique,

-la liaison chimique exige que l'émail soit saturé à l'interface par un oxyde de métal de base et que cet oxyde ne puisse pas être réduit par le métal lorsqu'il est en solution dans l'émail,

-la liaison chimique apparaît comme le résultat d'une liaison métal-métal entre les atomes de métal de base et les ions métalliques contenus dans l'émail lorsque certaines conditions chimiques et thermo-dynamiques sont remplies.

PASK et FULRATH (69) en 1962 présentent une théorie selon laquelle une liaison chimique s'établit entre un verre et un métal lorsqu'on atteint un équilibre entre

les énergies de liaison à travers l'interface verre-métal, équilibre lié à un équilibre thermo-dynamique. Il faut pour cela que chacune des deux phases présentes soit saturée par l'autre. Il ressort de ces travaux que deux conditions semblent indispensables à la formation d'une liaison chimique entre un métal et une céramique, d'une part la présence d'une couche d'oxyde à la surface du métal tout au moins au début de la fusion de la céramique et, d'autre part, la saturation d'une des phases par l'un des éléments de l'autre phase.

SHELL et NIELSEN (85) également en 1962, ont démontré que la résistance à la rupture de la liaison céramo-métallique est fortement augmentée par l'addition aux alliages d'or de certains métaux en petites quantités. Ils ont en outre constaté la présence d'une mince couche adhérante à l'or après rupture de la liaison. Ils en déduisent la formation d'une liaison chimique composée d'un mélange de liaisons métallique, ionique et covalente, et représentant environ les deux tiers de la force de liaison totale, le dernier tiers étant dû aux forces de van der WAALS.

O'BRIEN et RYGE (66) en 1965, ont, de leur côté, constaté la présence d'oxyde d'étain dans la porcelaine opaque pour céramo-métallique, et noté que l'étain contenu en faible proportion dans les alliages d'or forme

une mince couche d'oxyde en surface.

ANTHONY et BURNETT (1) en 1970 notent que, si l'on a supprimé chimiquement les oxydes de la surface des échantillons, la liaison diminue approximativement de 30%, diminution qui irait jusqu'à 84% quand l'alliage titre 24 carats. Cette étude confirme le rôle important joué par les métaux non nobles dans les alliages pour céramiques.

NALLY et MEYER (61), toujours en 1970, ont particulièrement bien étudié la nature de cette liaison céramo-métallique du point de vue chimique et il sera permis de s'arrêter un instant sur les résultats de leurs travaux.

-Nature de la couche d'oxyde se formant à la surface des alliages:

.L'étude comparative des spectres de diffraction des rayons X sur une plaquette d'alliage, avant et après oxydation a démontré que la couche d'oxyde superficielle est composée de métaux non nobles présents en faible quantité dans l'alliage, l'oxyde d'indium étant l'un des principaux constituants.

.La migration en surface et l'oxydation de certains éléments est justifiée par leurs propriété electro-chimiques. Les éléments qui migrent sont les moins électronégatifs et possèdent les potentiels rédox les plus élevés, ce sont donc les plus facilement oxydables. La migration elle-même résulte de cette oxydabilité: les tra-

ces de métaux non nobles à la surface de l'alliage coulé s'oxydent les premières et il se crée un courant de diffusion des atomes de ces métaux depuis l'extérieur de l'alliage vers la surface.

.Les cations formés au contact de la couche d'oxyde diffusent à travers celle-ci et viennent se lier aux anions d'oxygène bloqués à l'interface oxyde-air en raison de leur gros volume.

-Composition chimique de la zone de liaison céramo-métallique:

.En balayant la surface d'un échantillon au moyen d'un très fin faisceau d'électrons et en sélectionnant, à l'aide d'un spectromètre, le rayonnement X émis par un élément déterminé, il est possible de former une image de la répartition de cet élément dans l'échantillon. Par cette technique, NALLY et MEYER purent vérifier que les éléments présents dans la couche d'oxyde avant application de la porcelaine se trouvaient dans l'interface céramo-métallique après cuisson de la céramique.

.En déplaçant les échantillons sous le faisceau d'électrons, ils ont pu enregistrer simultanément les intensités de rayons X émis par trois éléments différents le long d'un axe perpendiculaire à l'interface. Le courant d'échantillon qui mesure les électrons absorbés par la préparation, a donné de précieuses indications sur les variations du numéro atomique moyen à l'emplacement de

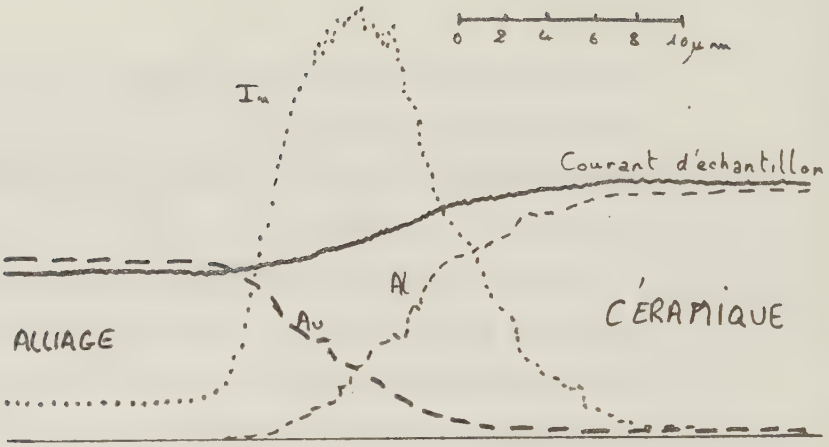

Figure 1 Profil obtenu directement par le microanalyseur

(D'après NALLY & MEYER)

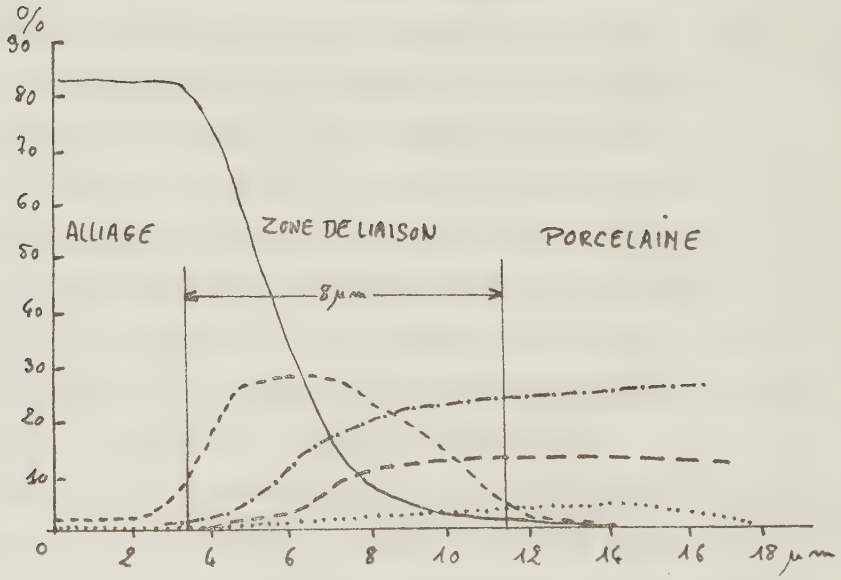

Figure 2 Profil des concentrations établis après analyse par ordinateur des valeurs précédentes

(D'après NALLY & MEYER)

la mesure, autrement dit sur le passage de la phase alliage à la phase céramique. En comptant le nombre d'impulsions reçues par chacun des trois spectromètres pendant un temps assez court, ils obtinrent une mesure quantitative de l'intensité du rayonnement X émis le long d'une portion du profil d'analyse.

.Après correction de ces valeurs à l'aide des programmes de calcul, ils purent tracer, point par point, une courbe reflétant la concentration de l'élément choisi le long du profil. On remarque que la pente de la courbe de l'indium est plus douce du côté de la céramique. (fig 1 et 2.) Ce fait se répète plus ou moins nettement dans chaque système examiné et indique une certaine diffusion de l'indium dans la porcelaine. La profondeur de cette pénétration peut être déterminée en mesurant, sur le profil, la distance horizontale entre le maximum du pic de l'indium et l'emplacement où la courbe se confond avec le bruit de fond de la céramique.

.En prolongeant le temps de cuisson de la céramique opaque, ils observent que la profondeur de la pénétration réciproque augmentait. (fig 3)

NALLY et MEYER en déduisirent que:

la prolongation de la cuisson augmente plus fortement la diffusion sur les bords de l'échantillon en contact avec le milieu extérieur que dans le centre,

la diffusion est plus importante, pour un même

temps de cuisson, dans un échantillon n'ayant pas subi d'oxydation que dans un échantillon préalablement oxydé. Ce dernier fait montre que la porcelaine elle-même peut oxyder et concentrer, dans la zone de liaison, les métaux non nobles, cette oxydation étant supérieure à celle réalisée préalablement.

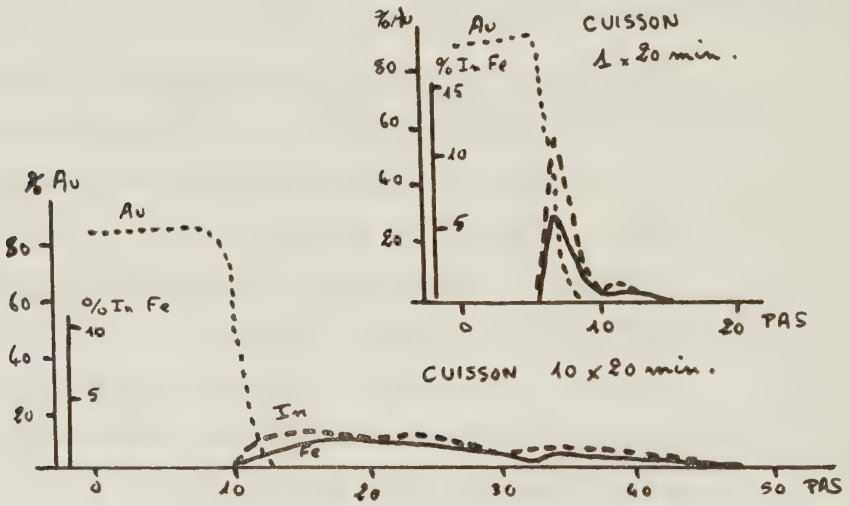

Fig 3 Profils des concentrations selon le temps de cuisson (D'après NALLY et MEYER)

-Mécanisme de la liaison chimique:

Après avoir éliminé par polissage de l'alliage la majeure partie des rétentions mécaniques, il fut constaté que la composition du système céramo-métallique varie dans la zone de liaison. Cette variation paraissant continue,

entre les deux phases, on peut en déduire qu'une liaison due exclusivement au travail d'adhésion est impossible. En outre, la porcelaine elle-même est constituée de deux phases bien distinctes: une matrice vitreuse et des cristaux non dissous (SnO_2 et ZrO_2). Lorsque ces cristaux sont présents dans la zone de liaison, ils font obstacle à la diffusion des oxydes de l'alliage.

Les éléments constituant les verres se comportent de deux manières différentes, d'une part comme formateurs de verre (silicium, bore, etc.) en donnant naissance à un réseau tridimensionnel de chaîne de polyèdres, et, d'autre part, comme stabilisateurs ou modificateurs de verre (sodium, potassium, aluminium, etc.) en occupant les lacunes du réseau formateur de verre. SINGER et GERMAIN (88) attribuent au potentiel ionique des éléments la différence entre formateurs et stabilisateurs, un formateur devant avoir un potentiel ionique supérieur à sept.

NALLY et MEYER remarquèrent que tous les éléments dont la diffusion dans la céramique fut observée correspondent à des stabilisateurs. La petite taille de ces ions leur permet de s'introduire facilement dans les lacunes du réseau de la matrice vitreuse et leur valence élevée assure aux liaisons qu'ils peuvent former une forte résistance. Le fer et l'indium se comportent vraisemblablement comme l'aluminium présent en assez grande quantité dans toute céramique, tandis que l'étain ressem-

ble plus au titane et au zirconium qui se trouve dans les céramiques opaques.

Quant à eux, von RADNOTH et LAUTENSCHLAGER (79) attribuent à l'étain la formation d'une liaison chimique de la forme:

-Au - Sn ▲ Sn - O - Si - O -

(le signe - correspond à toutes formes de liaisons possibles, métallique, ionique ou covalente, et le signe ▲ indique l'interface). Ils s'appuient sur les hypothèses de KING (41) et les recherches de MARBOE et WEYL (51) qui avaient mis en évidence l'augmentation de l'adhérence des céramiques et des verres sur des métaux nobles contenant des traces d'étain,grâce à la forte polarisabilité de l'ion étain.

Les observations de NALLY et MEYER rapportées ci-dessus et dont les premiers éléments ont été publiés antérieurement à l'étude de von RADNOTH et LAUTENSCHLAGER semblent démontrer, au contraire, le rôle principal joué par l'indium (voire le zinc) et le fer dans la liaison chimique entre l'alliage et la porcelaine. Il paraît d'ailleurs normal que l'indium et le fer soient les éléments les plus aptes à s'insérer chimiquement dans le réseau des tétraèdres SiO_4, pour la raison suivante: leurs oxydes (In_2O_3, Fe_2O_3, ZnO) ont un rapport oxygène/cation plus faible que celui de l'oxyde d'étain SnO_2; or, en s'introduisant dans le réseau, ils devraient provoquer un certain nombre de ruptures de liaisons dans les chaînes

désordonnées des tétraèdres, comme le font les oxydes de sodium et de potassium; cela entraînerait un déplacement de l'équilibre O/Si en augmentant le nombre d'oxygènes "non liants", c'est-à-dire d'oxygènes liés à un seul silicium, au lieu des liaisons habituelles à deux silicium. Cette modification de l'équilibre O/Si est plus faible avec des oxydes de type AO ou A_2O_3 qu'avec des oxydes du type AO_2 comme l'oxyde d'étain. C'est pourquoi la formation de liaisons partiellement covalentes et partiellement ioniques devrait être plus facilement réalisée, donc plus probable avec les deux premiers types d'oxydes qu'avec le troisième.

En confirmation de cette hypothèse, NALLY et MEYER ont observé que la profondeur de pénétration du zinc (oxyde du type AO) était pratiquement deux fois plus élevée que celle de l'indium (dont l'oxyde du type A_2O_3 contient une plus forte proportion d'oxygène.) Par ailleurs, la parfaite égalité de pénétration de l'indium et du fer, lors de fortes diffusions, pourrait s'expliquer par le fait que ce sont deux oxydes du même type.

-Les conclusions de NALLY et MEYER sont donc:

.lors du traitement d'oxydation des alliages en vue de la réalisation d'une liaison céramo-métallique, les éléments les moins nobles sont attirés à la surface du métal et s'oxydent au contact de l'air, formant une mince couche adhérant à l'alliage;

.au cours de la cuisson de la porcelaine, les oxydes

accumulés à la surface de l'alliage pénètrent dans la phase vitreuse de la céramique;

.cette diffusion peut être augmentée en prolongeant le temps de cuisson de la porcelaine;

.dans les zones de l'échantillon en contact avec le milieu extérieur, cette diffusion est sensiblement plus forte qu'au centre de la préparation;

.la profondeur de pénétration des éléments non nobles semble dépendre du rapport oxygène/cation de leur oxyde;

.la porcelaine elle-même semble capable d'oxyder les traces de métaux non nobles contenus à la surface d'un alliage n'ayant pas subi d'oxydation préalable, de provoquer une accumulation dans l'interface de ces mêmes métaux non nobles provenant des couches plus profondes de l'alliage et d'absorber une partie des oxydes formés de la même façon que dans le cas des échantillons préparés de façon conventionnelle.

TITRE II

TRAVAUX EFFECTUES SUR L' EVALUATION CHIFFREE DE LA VALEUR DU JOINT CERAMO-METALLIQUE

Sous le titre Ier ont été passées en revue les diverses hypothèses touchant la nature même de la liaison céramo-métallique. Il importe maintenant d'en tenter une approche chiffrée après qu'auront été examinés les moyens matériels employés dans les tentatives faites pour trouver la ou les techniques précises donnant les meilleurs résultats.

A.-LES EPROUVETTES.

Nombreux sont les auteurs qui ont cherché à évaluer la force de cette liaison céramo-métallique et qui, du même coup, ont voulu savoir quelle était la technique qui comporterait le plus grand nombre d'avantages.

Un problème délicat se posait puisque l'on sait depuis longtemps que la force de liaison émail-métal est plus importante que la force de cohésion de l'émail. Il fallait donc concevoir des éprouvettes qui permettraient

de lever cette difficulté. De nombreux procédés ont été mis en Oeuvre; les plus connus seront rapportés succintement sans qu'il ait été jugé bon de procéder à leur désignation, celle-ci ne pouvant que paraître artificielle ou incomplète.

I.-SHELL et NIELSEN semblent avoir apporté une solution personnelle. Pour éviter que la fracture ne se produise au sein de la céramique, ils décidèrent de ne pas exercer une force d'arrachement mais de cisaillement. Ils noyèrent l'extrémité d'un fil d'or dans un bloc de céramique. (fig 4)

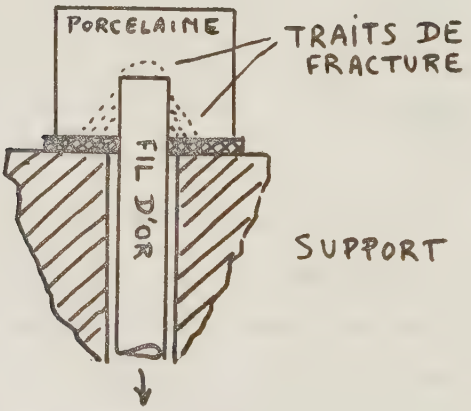

Figure 4 Première éprouvette de SHELL et NIELSEN
Traits de fracture parasites.

Mais ils furent obligés de modifier cette éprouvette car la porcelaine se fracture sous un angle de 45º dans la base, laissant une collerette d'éclats attachés au fil; de plus ce test n'est pas pur car il allie un cisaillement à un arrachement qui se produit au niveau de l'extrémité de ce fil.

Leur nouvelle éprouvette fut constituée d'un anneau de porcelaine opaque cuite autour d'une tige d'alliage. Ils inclurent cet anneau dans une masse de porcelaine qui n'était pas soudée à la tige d'alliage et évitèrent ainsi la fracture à 45º qui se produisait à la base de leur éprouvette précedente. (fig 5)

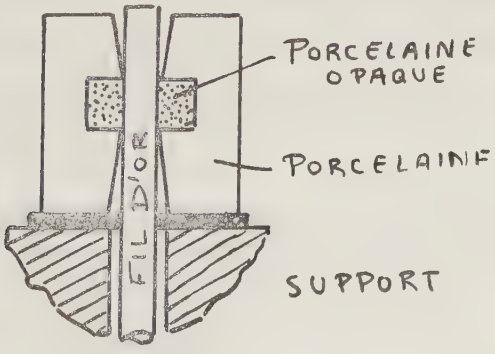

Figure 5 Nouvelle éprouvette de SHELL et NIELSEN

A cause de la force du joint, ils durent limiter la surface de contact, et par conséquent,la longueur du fil

investi à 2, 5mm, pour une tige ronde de 3, 5mm de diamètre, afin de rester en dessous de la limite élastique du métal. On comprend aisément la difficulté qu'il y a à réaliser un grand nombre d'éprouvette semblables.

La valeur limite du joint s'est établie à 13 500 Psi, soit 950 Kg/cm^2.

KNAP et RYGE (42) et d'autres utilisèrent le même type d'éprouvette.

ANTHONY et BURNETT (1) la modifièrent pour la rendre plus facile à exécuter: le même anneau de porcelaine fut noyé dans du plâtre dur après avoir lubrifié la tige d'alliage avec du silicone. (fig 6)

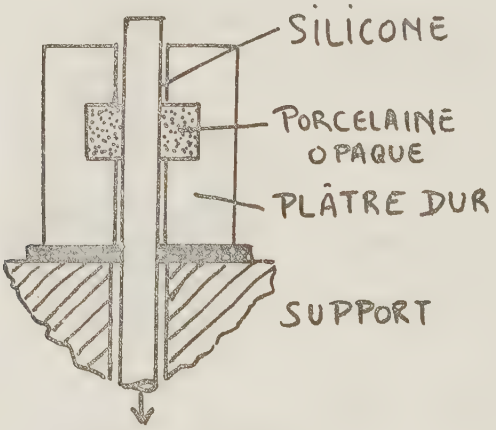

Figure 6 Eprouvette d' ANTHONY et BURNETT.

Ils trouvèrent des forces nettement plus importantes

que celles relevées par SHELL et NIELSEN; en effet, elles sont de l'ordre de 20 000 Psi, soit 1 400 Kg/cm^2.

II.-LAVINE et CUSTER (44) obtinrent la rupture du joint céramo-métallique par flexion de l'éprouvette. Là encore se pose le problème de la réalisation de modèles tous semblables; même si l'on utilise des cires calibrées pour couler les lames de métal, on n'est pas du tout sûr de parvenir à des échantillons réguliers, la différence de vitesse du refroidissement influençant énormément la dureté VICKERS. Il aurait fallu obtenir les lames d'alliage par laminage et les découper dans la même plaque. De plus, il est très difficile de réaliser des couches de céramique de même épaisseur, et la seule façon de réaliser cette dernière condition aurait été de rectifier à la fraiseuse, avec des outils diamantés, la fine couche de céramique. (fig 7)

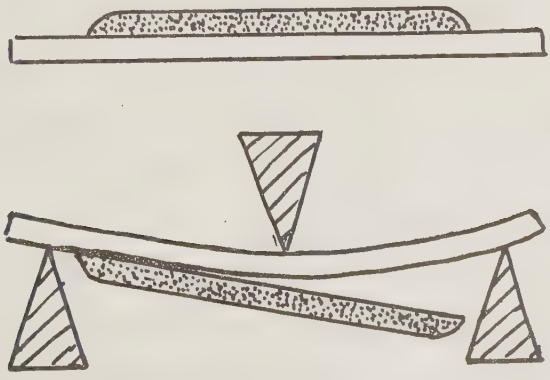

Figure 7 Eprouvette de LAVINE & CUSTER.

Les résultats observés par cette méthode ne peuvent s'évaluer en Psi ou en Kg/cm^2 et ne sont comparables à aucun de ceux recueillis par une autre technique. Au surplus, ils varient dans la proportion de 2 à 3 et même au-delà.

III.-NALLY et BERTA (58), en 1965, tentèrent une étude du complexe céramo-métallique en combinant trois sortes de tests: résistance à la traction, résistance à la pression et résistance aux chocs répétés.

Leur test de traction fut effectué sur une éprouvette faite de deux tiges d'or soudées bout à bout par de la céramique.

Lors de tous leurs essais de rupture, la fracture se produisit dans la porcelaine et non pas au niveau du joint or-céramique. Ils en tirèrent la conclusion fondamentale que la force d'adhérence de la porcelaine sur le métal est supérieure à la force de cohésion de la céramique elle-même.

Ils n'hésitèrent cependant pas à dépasser cette première notion pour aboutir à un tableau de valeur chiffrant la valeur du joint lui-même pour différentes techniques céramo-métallique.

Le test de résistance à la pression et celui de résistance aux chocs répétés ont été tous les deux réalisés sur des couronnes céramo-métalliques façonnées à la main sur un modèle standard en acier.

On conçoit l'impossibilité qu'il y a à construire des éprouvettes semblables, tant par l'épaisseur de la chape que par celle de la céramique, mais de surcroît aucune évaluation en Psi ou en Kg/cm^2 ne saurait être effectuée.

Ces trois méthodes de recherche ont abouti, pour les mêmes échantillons, à des résultats souvent divergents et il serait osé de vouloir en tirer une conclusion d'ensemble indiscutable.

IV.-KNAP et RYGE (42) préférèrent des éprouvettes constituées d'une tige d'alliage usinée, enrobée d'une gaine de céramique; pour obtenir une épaisseur régulière de céramique, une fois la cuisson faite, les éprouvettes sont réusinées au diamant. (Fig 9)

Figure 9 Eprouvette de KNAP et RYGE.

Ils testèrent ces modèles par élongation de la tige d'or jusqu'à obtenir la fracture de la céramique. Mais c'est, à n'en pas douter, l'élasticité de la céramique plus que la force du joint céramo-métallique qui est ici évaluée.

B- LES OBSERVATIONS DEJA FAITES.

L'intuition, puis les connaissances expérimentales récemment acquises ont conduit auteurs et praticiens à formuler des hypothèses sur la nature de la force de liaison céramo-métallique qu'ils ont tenu à étayer par de nouvelles expériences, faisant varier de multiples paramètres que nous tenterons de classer sous peu de rubriques.

Il sera noté, dès l'abord, qu'à défaut de pouvoir réaliser une étude exhaustive et dans le souci d'éviter une surcharge de statistiques, les résultats observés seront présentés, chaque fois que la possibilité en existera, en valeur relative.

I.-Aspect physique de la surface de l'alliage:

a)Dépolissage de l'alliage:

Les expériences de SHELL et NIELSEN (85) faites par test de cisaillement, ne montrent qu'une amélioration de l'ordre de 2 à 3 %, si la surface a été rendue rugueuse, par rapport à une surface polie.

LAVINE et CUSTER (44) ont obtenu des améliorations qu'ils chiffrent entre 13 et 15 %, mais ils ont procédé par test de flexion.

b)VICKERY et BADINELLI (94) ont constaté que, si l'alliage est recouvert de microsphères soudées à la chape par l'or 24 carats, la force de liaison augmente de 30 %.

II.-Traitement de la surface:

a)Par l'acide fluorhydrique:

NISHIYAMA et YOSHISHIGE (63) ont souligné qu'un très long traitement de l'alliage par l'acide fluorhydrique améliore notablement la force de liaison.

b)Par oxydation:

ANTHONY et BURNETT (1) ont démontré que, si l'on supprime chimiquement la couche d'oxyde qui se forme à la surface de l'alliage, on obtient une diminution de la force de liaison de l'ordre de 30 % par rapport à celle observée lors d'une cuisson de la porcelaine sur un alliage oxydé. Ils ont, au surplus, ajouté que, si l'on cuit la porcelaine sur un alliage titrant 24 carats, on perd 84 % de la force de liaison. Aussi sera-t-il permis de s'étonner que de nombreux auteurs recommandent cette technique par l'utilisation d'un agent de liaison fait d'or colloïdal.

NALLY et MEYER (61), d'après les études chimiques

qu'ils ont effectuées, font valoir que la céramique elle-même est capable de réaliser cette oxydation et que la liaison serait de meilleure qualité s'il n'y avait pas eu d'oxydation préalable à la cuisson de la céramique.

III.-Atmosphère de cuisson:

SHELL et NIELSEN (85) ont constaté que la cuisson de l'opaque sous vide améliorait la force de liaison de près de 5 %. LAVINE et CUSTER (44) sont du même avis. La plupart des fabricants recommandent d'ailleurs d'effectuer cette cuisson sous vide, sans préciser si elle augmente la qualité du joint ou si elle évite la formation de bulles dans les couches supérieures.

KNAP et RYGE (42) s'attachèrent, en 1964, puis en 1966, à prouver le contraire. En effet, selon eux, une cuisson à l'air libre augmente la force de liaison de 14 % par rapport à une cuisson sous vide; de même une cuisson sous une légère pression d'oxygène l' augmente de 24 %. De plus, la surface de l'opaque cuit sous vide montre de nombreuses irrégularités que l'on ne retrouve pas si la cuisson a eu lieu à l'air libre.

LEONE et FAIRHURST (49) approuvent cette façon de voir en 1967.

NALLY et MEYER (61) confirment ces faits puisqu'ils constatent que la migration des traces de métaux non nobles de l'alliage s'opère plus à la périphérie de la pré-

paration qu'au centre lors d'une cuisson sous vide; or ce vide n'est qu'une atmosphère raréfiée.

IV.-Utilisation des "agents de liaison":

Si les fabricants recommandent ces produits mais s'abstiennent de préciser clairement s'ils agissent en améliorant l'aspect esthétique ou le joint, de nombreux auteurs, en revanche, ont cherché à en faire une étude mécanique.

NALLY et BERTA (58), en 1965, signalent une constante diminution des forces de liaison de près de 20 % avec le "CERAMCOTE" et le "CULVER GUARD" (formé tous deux d'or colloïdal), alors que le "BRITECOTE" améliore quelque peu ces forces avec les alliages "ARMATOR" et "V4".

LAVINE et CUSTER (44) trouvent que le "CERAMCOTE" améliore cette force de 6 à 10 % s'il est chauffé à 960º et de 25 % s'il est chauffé à 1050º. Mais, à ces températures, l'or colloïdal ne s'unit-il pas à l'alliage et les traces de métaux non nobles ne parviennent-elles pas à migrer à la surface pour y subir une oxydation importante à ces température?

LEONE et FAIRHURST (48) affirment le rôle favorable de ces agents de liaison.

NISHIYAMA et YOSHISHIGE (63) pensent de même.

O'BRIEN et RYGE (65) estiment que ces agents doivent faciliter le mouillage de l'or par la céramique en fusion et, ainsi, augmenter l'importance des forces phy-

siques de liaison.

VICKERY et BADINELLI (94) leur attribuent la propriété d'augmenter la diffusion des éléments traces de l'alliage vers la céramique, améliorant fortement les forces chimiques de la liaison céramo-métallique.

\+ +
+

Les différences et, parfois même, les contradictions qui existent entre tous ces résultats ne peuvent que convaincre de la difficulté, sinon de l'impossibilité,qu'il y a à se faire une idée objective de la meilleure technique à adopter.

Il nous a semblé bon de reprendre ces études en faisant varier les divers paramètres, mais en utilisant une seule et même méthode de test afin de pouvoir comparer nos observations entre elles, d'autant plus que nous disposions d'une nouvelle éprouvette, et d'un four qui présente des qualités de précision thermique jusqu'ici inconnues, ainsi que des constantes de temps rigoureusement identiques pour tous nos essais.

TITRE III

TRAVAUX PERSONNELS

A.-Conception de l'éprouvette:

Notre premier souci fut de concevoir une éprouvette qui permettrait d'évaluer la force d'adhésion de la céramique sur l'alliage sans que la fracture ne se produise au sein de la céramique, auquel cas bien évidemment aucun jugement n'aurait pu être porté sur la qualité du joint.

Il fallait aussi que cette éprouvette puisse être reproduite à de nombreux exemplaires homogènes: sa conception devait donc être simple et sa réalisation réduire le nombre des stades successifs d'usinage.

a)Première éprouvette:

Nous avons d'abord envisagé une éprouvette dans laquelle la surface de liaison a été réduite par l'interposition d'une feuille de platine de 1/100 ème de mm ajourée en son centre pour que la fracture se situe à cet endroit et non dans la masse de la porcelaine.

Mais si le trou effectué avec un poinçon calibré per-

mettait d'obtenir facilement des surfaces de contact (fig 10), plusieurs écueils sont apparus:

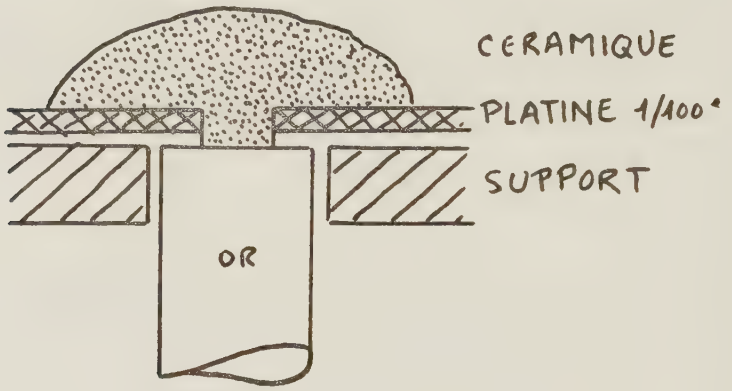

Figure 10 La première éprouvette.

-il fallait d'abord éviter que la céramique ne fuse entre l'or et la feuille de platine; une colle thermolabile aurait pu résoudre ce problème mais il aurait été, dès lors, difficile de traiter la surface par polissage ou dépolissage, oxydation ou application d'agent de liaison;

-de plus, si, comme l'ont constaté NALLY et MEYER (61), la migration des éléments non nobles se fait seulement sur 7 à 8 microns pour un temps de cuisson normal, le 1/100 ème de mm de la feuille de platine, soit 10 microns, ne pouvait que provoquer la fracture dans la masse de porcelaine.(fig 11)

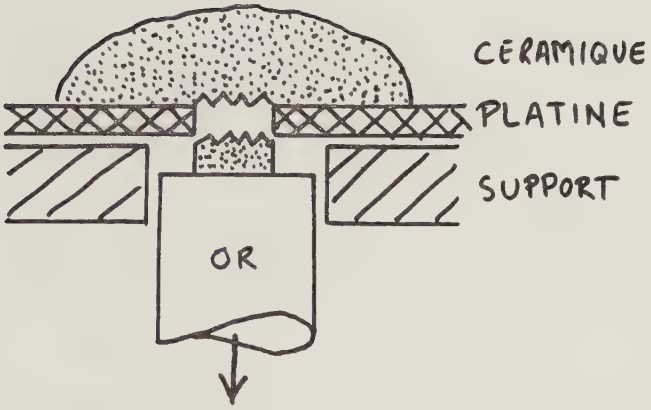

Figure 11 Fracture de la première éprouvette.

b)Deuxième éprouvette:

Nous avons cherché à concevoir un autre type d'éprouvette supprimant les difficultés décrites plus haut: pour éviter la fracture de la masse de céramique, il a semblé que la meilleure solution serait d'armer cette céramique par une grille d'or. (fig 12)

A cet effet nous avons dans un premier temps tissé du fil nylon de 30/100 ème pour obtenir une grille régulière. Nous avons tenté de la couler à la fronde électronique, mais n'y sommes pas arrivé.

Des fils de 45/100 ème ont été nécessaires pour parvenir à une grille à peu près acceptable; pourtant, une fois dérochée, elle s'est révélée trop fragile pour les efforts mécaniques qu'elle devait supporter.

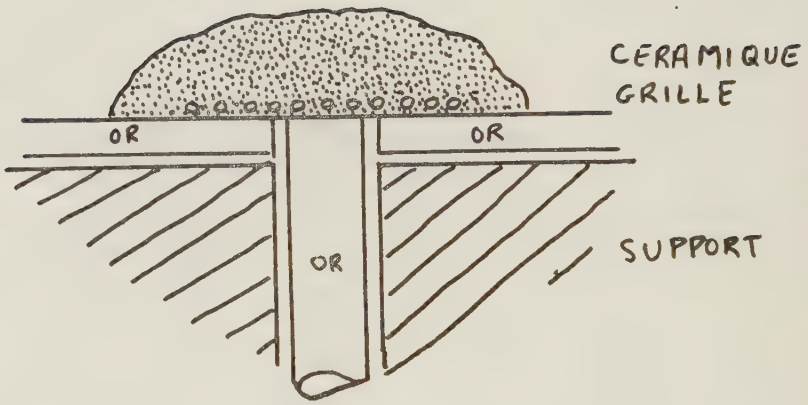

Figure 12 La deuxième éprouvette.

C'est l'impossibilité d'obtenir une grille tout à la fois suffisament fine et solide qui nous a conduit à rechercher un autre type d'éprouvette.

c)Troisième éprouvette:

Elle consiste à souder la section d'une tige d'or sur le centre d'une plaque d'or par une fine couche de céramique. Mais la présence trop fréquente de bulles dans cette zone de contact nous a amené à pratiquer trois trous de un mm de diamètre à cet endroit de la plaque. Ainsi, par vibration, il devient possible d'évacuer ces bulles d'air.

C'est cette éprouvette qui a été en définitive retenue et dont les modalités d'exécution sont examinées ci-après.

B.-Réalisation de l'éprouvette: (fig 13)

Pour obtenir une surface de contact constante nous avons coulé des tiges d'or d'environ 4 mm de diamètre que nous avons rectifiées au tour métallurgique pour les ramener à un diamètre unique de 3, 5 mm.

Afin d'éviter tout débordement de la céramique autour de la tige rectifiée, nous avons coincé celle-ci dans une plaque-support de même alliage, fenêtrée au poinçon de 3, 5 mm. Le positionnement de la plaque-support a été réalisé par un épaulement, fait au tour, de l'extrémité de la tige d'or. La force d'arrachement de la tige d'or coincée dans la plaque-support est tout à fait négligeable par rapport à celle nécessaire pour faire céder le joint céramo-métallique. De plus, le coincement évite que la porcelaine ne fuse entre tige et plaque-support.

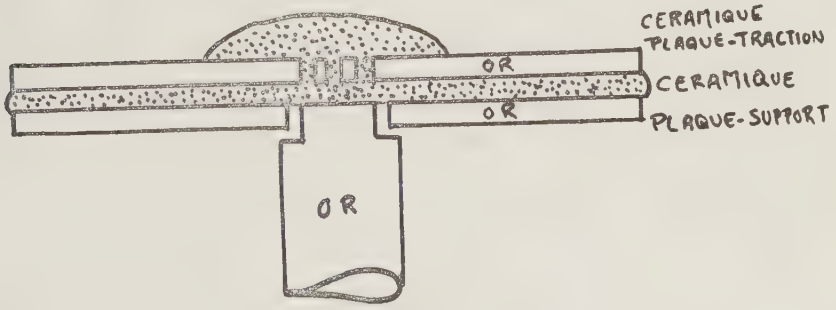

Figure 13 L'éprouvette utilisée

La plaque de traction, c'est à dire la plaque sur le

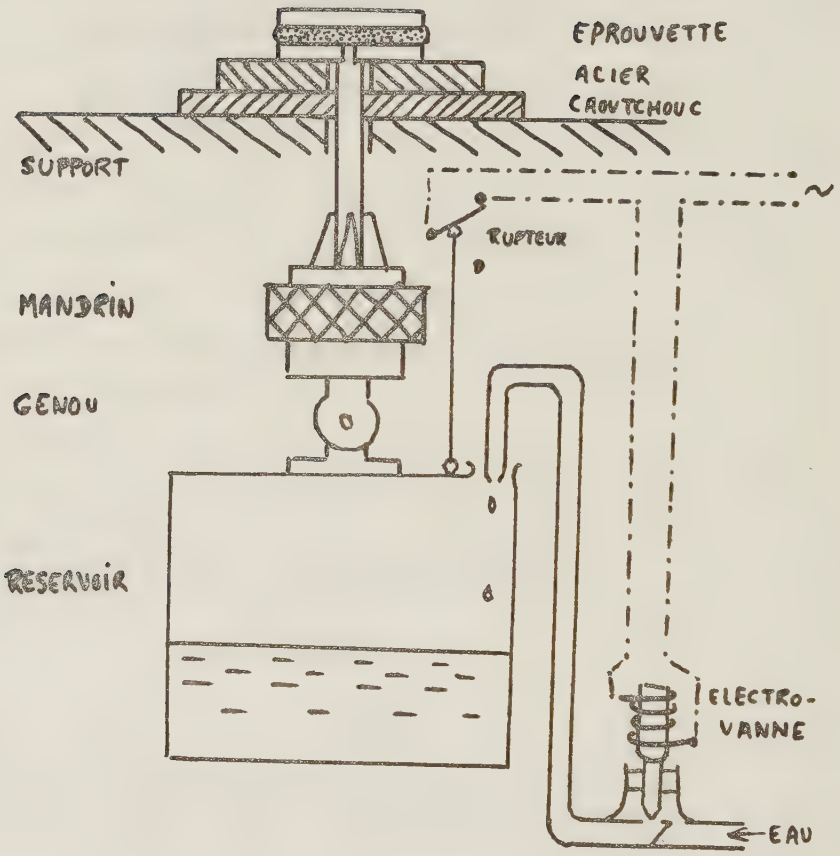

Figure 14 Montage réalisé pour notre étude.

centre de laquelle nous avons soudé l'extrémité de la tige d'or, a été percée de trois trous de 1 mm de diamètre régulièrement répartis par rapport à l'extrémité de la tige d'or.

Avec cette sorte d'éprouvette, le traitement des surfaces ne présente pas de difficultés particulières, qu'il s'agisse de traitements chimique (par l'acide fluorhydrique), thermique (par oxydation) ou mécanique (par polissage ou dépolissage).

C.-Technique utilisée pour casser les éprouvettes:

L'éprouvette repose sur un support (fig 14) par l'intermédiaire d'une rondelle rectifiée en acier et d'une rondelle en caoutchouc pour éviter tout voilage qui provoquerait une séparation de la plaque-support et de la plaque-traction.

La tige de l'éprouvette traversant le support est saisie par un mandrin sur lequel s'ancre un genou mécanique pour que la traction se face toujours en ligne et qu'ainsi toute contrainte soit évitée à notre éprouvette.

A l'autre extrémité de ce genou est fixé un réservoir se remplissant par l'intermédiaire d'une électro-vanne qui se ferme dès que l'éprouvette casse.

L'ensemble mandrin-genou-réservoir est alors pesé et ce sont ces valeurs qui sont retenues.

D.-Four à céramique:

Un problème particulier se posait pour la cuisson des éprouvettes:

-il fallait d'abord être sûr que tous les ors seraient oxydés dans les mêmes conditions d'atmosphère, de température et de durée,

-par ailleurs il fallait que chaque éprouvette soit déshydratée et cuite selon les normes strictes recommandées par le fabricant, sauf toutefois en ce qui concerne l'atmosphère de cuisson puisqu'elle est considérée par beaucoup comme une variable susceptible d'influencer très sensiblement la liaison céramo-métallique.

Ce problème a été résolu grâce à l'utilisation d'un four entièrement programmé, réalisé à Toulouse par M. THALAMAS, Docteur Ingénieur, et par M. le Docteur P. DELPRAT. Ce four assure:

-des paliers de déshydratation constants,

-une montée en température rigoureusement linéaire et réglable de 5 à 50 degrés par minute,

-des cuissons sous vide, à l'air libre ou sous pression selon un cycle affiché à l'avance,

-un temps de cuisson programmé avec sortie du four automatique et retour à la température de préchauffage.

C'est donc un four qui permet de programmer très exactement les constantes données par les fabricants d'or et de céramique, mais aussi d'expérimenter n'importe quel autre cycle de cuisson et de le répéter sans risque

d'erreur.

E.-Plan de travail:

Toutes les céramiques semblant, de l'avis général, comparables du point de vue de leur composition chimique, nous en avons adopté une qui sera appelée X.

Il en est tout autrement pour les alliages et, ne pouvant tous les étudier, nous avons choisi arbitrairement d'en essayer quatre désignés respectivement par les let- A, B, C, et D.

Pour chacun de ces alliages, nous avons étudié l'influence de quatre paramètres:

-aspect de la surface: les surfaces polies ont été obtenues à la meule caoutchouc, tandis que les surfaces rugueuses ont été réalisées à la meule douce puis nettoyées dans un bac à ultrasons;

-traitement à l'acide fluorhydrique: sa durée a été de 15 heures;

-traitement par oxydation: certaines oxydations ont été assurées à 950º, d'autre à 1000º, mais aucune variation significative n'a été constatée entre ces deux types de traitement; aussi n'avons nous donné les résultats correspondants que sous une seule et même rubrique;

-atmosphère de cuisson: des cuissons ont été faites sous vide, d'autres à l'air libre mais nous avons préféré éviter les cuissons sous pression d'oxygène, cette expérience nous semblant dangereuse et, qui plus est,

éprouvante pour le moufle, même si celui-ci est fait de résistances enrobées.

En bref, notre étude peut être schématisée, pour chacun des quatre alliages A, B, C et D, sous forme du tableau général nº 1 ci-après:

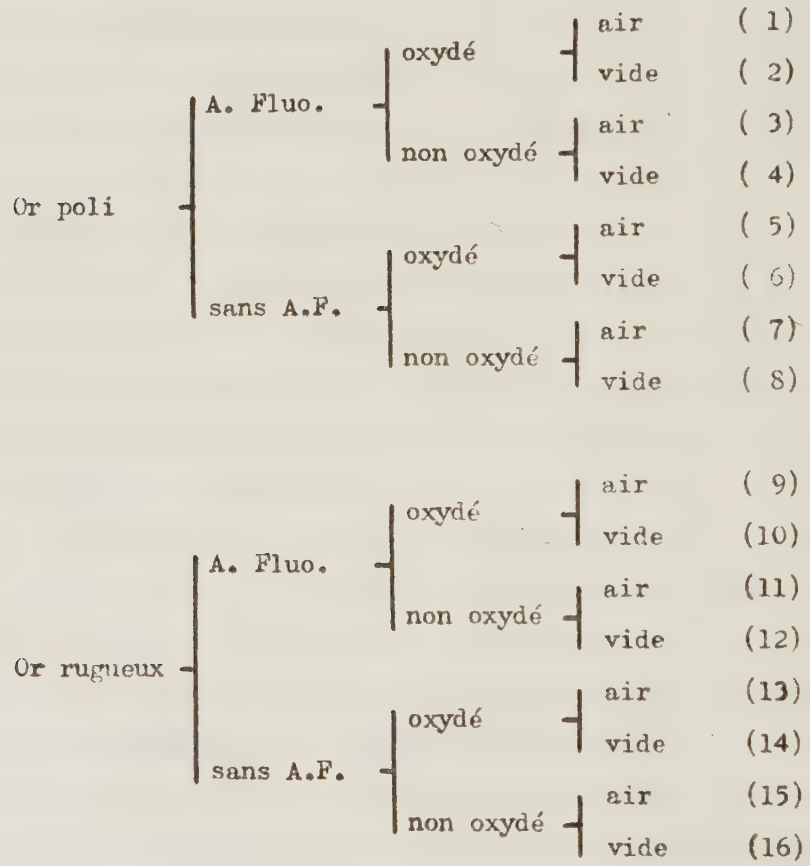

Tableau nº 1

F.-Les résultats:

Notre expérimentation a commencé par l'alliage "A". Force est de reconnaître que nous avons été servi par la chance en ce sens que tous les essais effectués se sont déroulés dans les meilleures conditions, alors que, avec les autres alliages, des difficultés diverses se sont produites qui seront exposées plus loin.

a)Alliage "A": (tableau nº 2)

Trois éprouvettes ont été exécutées pour chacun des essais et les résultats enregistrés, sans qu'il ait été jugé utile de les rapporter intégralement puisqu'aussi bien certains ont été éliminés.

En effet un joint doit pouvoir, pour un ensemble de paramètres donnés correspondant à un essai déterminé, être représenté par une valeur chiffrée qui, lorsqu'elle atteint un plafond, est à considérer, dans un premier temps, comme optimale.

Les résultats s'écartant sensiblement de cette valeur optimale ne pouvaient être regardés que comme procédant de particularités ou d'anomalies physiques, chimiques ou techniques au niveau du joint. C'est ainsi qu'il a été remarqué que les valeurs faibles coïncidaient assez souvent avec la présence de bulles à hauteur du joint.

Pour conserver à l'expérimentation toute sa qualité, d'autres essais ont été opérés en remplacement de ceux abandonnés jusqu'à obtention de trois résultats valables. Ils n'est d'ailleurs pas sans intérêt de noter qu'avec

Alliage	A.Fluo	Oxyd	Atmos	Nº	Valeurs recueillies en g	Moyenne en g	Traction moyenne Kg/cm²	Psi	Traction corrigée Kg/cm²	Psi	Valeur relative
Poli	Avec	Avec	air	1	23550 24280 22865	23520	244	3500	324	4625	755
			vide	2	27485 26520 27930	27630	287	4100	381	5440	886
		Sans	air	3	16320 18035 16200	16850	175	2500	232	3350	547
			vide	4	18260 17450 18530	18090	188	2700	249	3555	574
	Sans	Avec	air	5	22440 23120 22510	22700	236	3400	312	4455	728
			vide	6	28420 28975 29200	28850	299	4300	398	5680	929
		Sans	air	7	15380 14820 15130	15110	157	2250	208	2970	485
			vide	8	18420 17880 18150	18150	189	2700	250	3570	583
Rugueux	Avec	Avec	air	9	24225 24830 24160	24410	254	3600	336	4800	784
			vide	10	27655 27220 28050	27650	287	4100	381	5440	888
		Sans	air	11	16030 16620 15940	16230	169	2400	221	3160	515
			vide	12	17540 17820 17420	17600	183	2600	242	3450	564
	Sans	Avec	air	13	21495 20930 21560	21330	221	3150	294	4200	685
			vide	14	31670 32120 29840	31210	325	4650	429	6120	1000
		Sans	air	15	17755 17420 17865	17690	184	2600	243	3470	567
			vide	16	19260 19085 19530	19280	200	2860	265	3780	618

TABLEAU Nº 2 (Alliage "A")

l'alliage "A" les valeurs les plus faibles qui ont été éliminées n'ont jamais été inférieures à 11 Kg soit 15 Kg/cm^2.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau nº 2 dont les différentes rubriques appellent quelques commentaires:

.dans la colonne "Valeurs recueillies" figurent les trois valeurs retenues, comme nous venons de l'expliquer;

.dans la colonne suivante est indiquée la moyenne de ces trois résultats, laquelle a été adoptée à défaut de pouvoir déterminer avec une certitude scientifique la valeur qualifiée précédemment d'optimale, d'une part, et pour réduire les risques d'approximation inhérents à des méthodes de travail empiriques, d'autre part;

.sous le titre "Traction moyenne" a été calculée en Kg/cm^2 et en Psi (pound par square inch) la traction rapportée à la surface de section de la tige d'or de 3,5 mm de diamètre, soit 0, 09625 cm^2.

.sous le titre "Traction corrigée", a été donnée en Kg/cm^2 et en Psi la traction rapportée à la surface de section de la tige, mais cette fois, diminuée de la surface des trois trous de 1 mm de diamètre pratiqués dans la plaque de traction, soit:

$$0,09625 - (3 \times 0,00785) = 0,07270 \text{ cm}^2$$

c'est à dessein que nous n'avons pas fait figurer, au risque de decevoir certains qui pourraient être épris d'une

exactitude mathématique, la "valeur du joint": en effet chaque éprouvette s'étant fracturée partie à la jonction tige-céramique, partie à la jonction plaque de traction-céramique, la valeur du joint se situe nécessairement entre les chiffres donnés par le tableau nº 2 pour la traction moyenne d'une part et la traction corrigée d'autre part. Elle serait donc, dans le cas le plus favorable représenté par la valeur relative 1000, comprise entre 325 Kg/cm^2 et 429 Kg/cm^2; cet ordre de grandeur est suffisant dès lors qu'il s'agit de comparer, pour un alliage déterminé, les résultats fournis par les divers traitements et pour divers alliages les résultats donnés par un même traitement;

.sour le titre "Valeur relative" ont été déterminées les tractions par référence au meilleur résultat qui a, pour la circonstance, été affecté du coefficient 1000: il s'agit du résultat constaté sur alliage dépoli, non traité à l'acide fluorhydrique, oxydé et cuit sous vide.

Le même tableau nº 2 montre que, de façon systématique, les cuissons à l'air libre n'ont jamais apporté d'amélioration par rapport aux cuissons sous vide. A fortiori doit-on s'attendre à des résultats encore moins satisfaisants dans le cas d'une cuisson hyperbare; c'est la raison pour laquelle aucun essai ne lui a été consacré.

Il est enfin intéressant de mentionner ici que chaque pièce d'or a servi cinq et même six fois sans que

l'on note une diminution appréciable de la valeur du joint, ce qui pourrait sembler en contradiction avec la théorie de la migration des éléments non nobles de l'or vers l'intérieur même de la céramique. En effet ces éléments devraient, en principe, être éliminés en même temps que la céramique lors de sa destruction par l'acide fluorhydrique. Or il reste suffisamment d'éléments non nobles après cinq à six traitements pour assurer un joint convenable. Un souci d'objectivité commande cependant de reconnaître que la sixième oxydation a une couleur beaucoup moins sombre que celle obtenue lors d'une première oxydation.

b)Alliage "B": (tableau nº 3)

Dans ce cas, il n'a pas été question d'obtenir trois valeurs acceptables pour chaque essai car près de 50 % des éprouvettes se sont cassées au moment où la tare, soit 3005g était accrochée à la tige de l'éprouvette et par conséquent avant même qu'une traction supplémentaire ait été exercée.

La faiblesse de l'ensemble des résultats a laissé un instant planer un doute sur la qualité des expériences, et les vérifications indispensables ont été effectuées.

Dans certains essais, aucune valeur significative n'a pu être recueillie et un trait figure au regard de l'essai considéré. Dans les autres cas, la valeur la plus caractérististique a été seule retenue, elle est indiquée dans la dernière colonne du tableau nº 3 laquelle corres-

pond à la colonne "Valeur recueillies" du tableau nº 2, et est trop éloignée de ces dernières pour qu'il ait été jugé intéressant de développer les calculs.

Alliage	A.Fluo	Oxyd	Atmos	Numéro	Valeur recueillie
Poli	Avec	Avec	Air	(1)	3870 g
			Vide	(2)	4630 g
		Sans	Air	(3)	-
			Vide	(4)	-
	Sans	Avec	Air	(5)	7080 g
			Vide	(6)	7120 g
		Sans	Air	(7)	-
			Vide	(8)	5805 g
Rugueux	Avec	Avec	Air	(9)	5860 g
			Vide	(10)	6710 g
		Sans	Air	(11)	4320 g
			Vide	(12)	4940 g
	Sans	Avec	Air	(13)	7030 g
			Vide	(14)	10230 g
		Sans	Air	(15)	6440 g
			Vide	(16)	7305 g

TABLEAU Nº 3 (Alliage"B")

Il n'a pas échappé que les expériences faites avec cet alliage ne pourraient être considérées comme concluantes que dans la mesure où elles seraient poursuivies en utilisant un agent de liaison T comme le recommande

le fabricant de l'alliage B.

Dans les conditions ainsi prescrites, la force d'arrachement enregistrée s'est établie à 5200g, par conséquent à un niveau faible.

c)Alliage "C": (tableau nº 4)

Les difficultés rencontrées se sont révélées les mêmes que pour l'alliage B et parfois, peut-être plus aiguës.

Les mêmes commentaires s'appliquent au tableau nº 4 ci-dessous

Alliage	A.Fluo	Oxyd	Atmos	Numéro	Valeur recueillie
Poli	Avec	Avec	Air	(1)	-
			Vide	(2)	3005 g
		Sans	Air	(3)	-
			Vide	(4)	4455 g
	Sans	Avec	Air	(5)	6860 g
			Vide	(6)	6640 g
		Sans	Air	(7)	-
			Vide	(8)	5420 g
Rugueux	Avec	Avec	Air	(9)	-
			Vide	(10)	5630 g
		Sans	Air	(11)	-
			Vide	(12)	-
	Sans	Avec	Air	(13)	6180 g
			Vide	(14)	9815 g
		Sans	Air	(15)	5310 g
			Vide	(16)	7145 g

TABLEAU Nº 4 (Alliage "C")

d)Alliage "D": (tableau nº 5)

Nous ne pouvons que répéter les commentaires faits pour les deux précédents alliages.

Alliage	A.Fluo	Oxyd	Atmos	Numéro	Valeur recueillie
Poli	Avec	Avec	Air	(1)	-
			Vide	(2)	-
		Sans	Air	(3)	-
			Vide	(4)	3120 g
	Sans	Avec	Air	(5)	5260 g
			Vide	(6)	5080 g
		Sans	Air	(7)	-
			Vide	(8)	-
Rugueux	Avec	Avec	Air	(9)	-
			Vide	(10)	3430 g
		Sans	Air	(11)	-
			Vide	(12)	-
	Sans	Avec	Air	(13)	5620 g
			Vide	(14)	8040 g
		Sans	Air	(15)	-
			Vide	(16)	6280 g

TABLEAU Nº 5 (Alliage "D")

Ici encore, pour compléter l'expérimentation, un agent de liaison représenté par la lettre U et indiqué par le fabricant a été mis en oeuvre. La "Valeur recueil-

lie" a été de 4820 g.

\+ +

\+

Certains seront enclins à manifester leur étonnement devant l'ampleur des différences constatées entre les alliages étudiés. D'autres types d'éprouvettes peuvent certes être adoptées qui atténueront peut-être les marges observées mais il ne nous est pas interdit de penser que celle qui a été utilisée ici rend le mieux compte de la valeur de la traction à exercer pour faire céder le joint or-céramique, le test d'arrachement nous paraissant plus "pur" que ceux à base de cisaillement, de flexion, de torsion, de pression ou de résistance aux chocs répétés.

CONCLUSION

Les résultats ont jusqu'à présent été consignés en quelque sorte à l'état brut, les commentaires ayant porté essentiellement sur les méthodes utilisées pour les atteindre ou ayant relevé les écarts jugés importants.

Il convient maintenant d'en tirer des conclusions, étant souligné que notre propos a été de formuler un jugement sur l'utilité et l'efficacité des traitements les plus courants destinés à adapter à des fins prothétiques les propriétés combinées des alliages précieux et de la céramique beaucoup plus que de comparer entre eux les alliages employés dans nos travaux personnels.

Au préalable, des considérations de deux ordres seront exprimées touchant, les unes, la qualité des résultats et les autres, leur exploitation.

En premier lieu, on ne saurait naturellement concevoir que tous les essais effectués, quel que soit l'alliage concerné, ne soient pas pris en considération avec le même"poids". Il sera pourtant rappelé que les essais faits avec les alliages B, C et D n'ont pas toujours fourni des valeurs significatives et que seul l'alliage A a procuré des données cohérentes pour la totalité des ex-

périences. Nous avons jugé logique de ne retenir que les observations réalisées avec l'alliage A et nous avons d'autant moins hésité à poursuivre nos réflexions sur cette base que ces résultats n'ont en rien été infirmés par ceux, partiels, recueillis avec les alliages B, C et D: c'est d'ailleurs ce qu'au passage nous nous appliquerons à mettre en lumière.

Par ailleurs, pour apprécier l'action d'un traitement déterminé, il est nécessaire de comparer, parmi les résultats constatés à l'issue de ce traitement, ceux qui correspondent à un ensemble de paramètres maintenus constants.

Un exemple sera donné pour illustrer ce mode de raisonnement: pour savoir s'il est préférable d'employer un alliage poli ou un alliage rendu rugueux par dépolissage, on comparera les valeurs moyennes de traction (cf tableau nº 2) observées, d'une part, avec un alliage poli et, d'autre part, avec un alliage rugueux traités l'un et l'autre à l'acide fluorhydrique puis par oxydation et enfin cuits également l'un et l'autre à l'air libre, en sorte que la différence enregistrée ne peut provenir que de l'état de surface de l'alliage. En d'autre termes, nous aurons, toujours en nous référant au tableau nº 2, à comparer les résultats des essais n^{os} 1 et 9, puis ceux des essais 2 et 10 et ainsi de suite.

Nous pourrons de la sorte juger de l'amélioration apportée par le dépolissage et même, en utilisant les va-

leurs moyennes de traction du tableau nº 2, chiffrer l'amélioration. Cette évaluation ne saurait au demeurant être considérée comme ayant un caractère scientifique; elle n'a d'autre ambition que de rendre, en quelque sorte, plus parlantes les conclusions de notre étude.

Une fois traitée l'amélioration due au dépolissage, nous examinerons successivement les variations provenant du traitement par l'acide fluorhydrique, puis par oxydation et en dernier lieu par cuisson sous vide.

A.-Amelioration procédant du dépolissage:

Ainsi qu'il a été exposé, nous avons confronté les résultats des essais effectués dans des conditions identiques, seule étant modifié l'état de la surface. Les essais qui font l'objet de la comparaison figurent sur la même ligne du tableau nº 6 ci-dessous qui comporte dans la dernière colonne le pourcentage d'augmentation ou de diminution entre les valeurs moyennes correspondantes mentionnées dans le tableau nº 2.

L'amélioration due au dépolissage a été calculée en comparant la somme des valeurs moyennes de traction avec l'alliage rugueux d'une part et l'alliage poli d'autre part. Elle s'établit à + 2,57 % (colonne 6, dernière ligne) et semble peu significative, d'autant que les variations partielles sont tantôt positives et tantôt négatives.

Cette tendance mal définie se trouve confirmée par le

Alliage rugueux		Alliage poli		Variation	
essai nº	valeur moyenne en g	essai nº	valeur moyenne en g	col 4 - col 5	col 5 sur col 4 en %
1	2	3	4	5	6
9	24410	1	23520	+ 890	+ 3,8
10	27650	2	27630	+ 30	0
11	16230	3	16850	- 620	- 3,8
12	17600	4	18090	- 790	- 2,7
13	21330	5	22700	-1370	- 6
14	31210	6	28850	+2360	+ 8,2
15	17690	7	15110	+2580	+17,1
16	19280	8	18150	+1130	+ 6,2
total	175400	total	170900	+4400	+ 2,57

TABLEAU nº 6

tableau nº 6 bis dans lequel nous avons consigné, pour chacun des alliages B, C et D et aussi à titre de référence, pour l'alliage A, le sens de la variation: nous n'avons pas rappelé les indications chiffrées en raison des réserves formulées plus haut touchant la relative incertitude des résultats obtenus avec les trois alliages B, C et D; de plus, en l'absence de toute valeur significative pour les essais comparés nous avons fait figurer le chiffre 0.

essais comparés	alliage A	alliage B	alliage C	alliage D
9 et 1	+	+	0	0
10 et 2	+	+	+	+
11 et 3	-	+	0	0
12 et 4	-	+	-	-
13 et 5	-	-	+	-
14 et 6	+	+	+	+
15 et 7	+	+	0	+
16 et 8	+	+	+	+

TABLEAU Nº 6 bis

Le dépolissage ne doit pas pourtant être considéré comme inutile puisqu'à notre avis il est de nature à faciliter l'application de la première couche d'opaque en favorisant le mouillage de l'alliage.

B.-Variation due au traitement par l'acide fluorhydrique:

La méthode de confrontation explicitée plus haut peut être, mutatis mutandis, retenue en l'occurrence. Elle conduit au tableau nº 7

Les variations ainsi observées ne se trouvent pas sensiblement infirmées par les résultats provenant des alliages B, C et D ainsi qu'en témoigne le tableau nº 7 bis établi comme il a été dit pour le tableau nº 6 bis.

Alliage traité à l'a.f.		Alliage non traité à l'a.f		Variation	
essai nº	valeur moyenne en g	essai nº	valeur moyenne en g	col 4 - col 5	col 5 sur col 4 en %
1	2	3	4	5	6
1	23520	5	22700	+ 820	+ 3,6
2	27630	6	28850	-1220	- 4,2
3	16850	7	15110	+1740	+11,5
4	18090	8	18150	- 60	0
9	24410	13	21330	+3080	+14,4
10	27650	14	31210	-3560	-11,4
11	16230	15	17690	-1460	- 8,3
12	17600	16	19280	-1680	- 8,7
total	171980	total	174320	-2340	- 1,34

TABLEAU Nº 7

essais comparés	alliage A	alliage B	alliage C	alliage D
1 et 5	+	-	-	-
2 et 6	-	-	-	-
3 et 7	+	0	0	0
4 et 8	-	-	+	+
9 et 13	+	-	-	-
10 et 14	-	-	-	-
11 et 15	-	-	0	-
12 et 16	-	-	-	-

TABLEAU Nº 7 bis

La variation générale ressort, pour l'alliage A, à - 1,34 %. Son sens négatif pourrait donner à conclure,

un peu hâtivement d'ailleurs, que le traitement à l'acide fluorhydrique, loin d'être utile, est, à la limite, dommageable pour le joint céramo-métallique.

Mais, à la vérité, cette variation est de très faible amplitude et ce traitement ne peut présenter des inconvénients aussi préoccupants. Il est donc permis de déduire de cet ensemble d'essais que, si l'on est obligé de détruire la céramique d'un bridge par l'acide fluorhydrique, il n'est pas nécessaire pour refaire cette céramique, d'éliminer les effets du bain acide et par conséquent de gratter ou de traiter de nouveau la surface de l'alliage.

C.-Variation résultant du traitement par oxydation:

Le tableau nº 8 rend compte de la comparaison des essais effectués avec des alliages, les uns traités, les autres non traités par oxydation.

Ces résultats reçoivent une confirmation à la lecture du tableau nº 8 bis.

Le pourcentage de 49,13 observé avec l'alliage A prouve de la manière la plus indiscutable l'efficacité du traitement par oxydation.

La valeur du joint s'en trouve en effet améliorée de près de 50 % et là ne s'arrête pas l'intérêt de ce traitement puisqu'il contribue en outre à rendre le métal plus facilement mouillable par la céramique non cuite.

Alliage oxydé		Alliage non ox.		Variation	
essai nº	valeur moyenne en g	essai nº	valeur moyenne en g	col 4 - col 5	col 5 sur col 4 en %
1	2	3	4	5	6
1	23520	3	16850	+ 6670	+ 39,6
2	27630	4	18090	+ 9540	+ 52,8
5	22700	7	15110	+ 7590	+ 50,3
6	28850	8	18150	+10700	+ 59,1
9	24410	11	16230	+ 8180	+ 50,3
10	27650	12	17600	+10050	+ 57,1
13	21330	15	17690	+ 3640	+ 20,6
14	31210	16	19280	+11930	+ 61,9
total	207300	total	139000	+68300	+ 49,13

TABLEAU Nº8

essais comparés	alliage A	alliage B	alliage C	alliage D
1 et 3	+	+	0	0
2 et 4	+	+	-	-
5 et 7	+	+	+	+
6 et 8	+	+	+	+
9 et 11	+	+	0	0
10 et 12	+	+	+	+
13 et 15	+	+	+	+
14 et 16	+	+	+	+

TABLEAU Nº 8 bis

D.-Variation due à la cuisson sous vide

La tableau nº 9 a été établi selon les mêmes modalités que les précédents. Il permet de confronter les valeurs moyennes de traction notées selon que les éprouvettes ont été cuites sous vide ou à l'air libre.

Cuisson sous vide		Cuisson à l'air		Variation	
essai nº	valeur moyenne en g	essai nº	valeur moyenne en g	col 4 - col 5	col 5 sur col 4 en %
1	2	3	4	5	6
2	27630	1	23520	+4110	+17,5
4	18090	3	16850	+1240	+ 7,4
6	28850	5	22700	+6150	+27,1
8	18150	7	15110	+3040	+20,1
10	27650	9	24410	+3240	+13,3
12	17600	11	16230	+1370	+ 8,4
14	31210	13	21330	+9880	+46,4
16	19280	15	17690	+1590	+ 9
total	188460	total	157840	30620	+19,43

TABLEAU Nº 9

Là aussi l'amélioration de la valeur moyenne à la faveur de la cuisson sous vide apparaît très sensible: elle ressort à 19,43 %.

Une fois encore, ces résultats se trouvent, dans l'ensemble, confirmés par les expériences faites avec les al-

liages B, C et D (cf tableau nº 9 bis).

essais comparés	alliage A	alliage B	alliage C	alliage D
2 et 1	+	+	0	+
4 et 3	+	0	+	+
6 et 5	+	- (1)	-	- (1)
8 et 7	+	+	0	+
10 et 9	+	+	+	+
12 et 11	+	+	0	0
14 et 13	+	+	+	+
16 et 15	+	+	+	+

(1) il s'agit de variations très faiblement négatives.

TABLEAU Nº 9 bis

+ +

+

Il ne nous a pas échappé que certains de nos résultats, s'ils corroborent les conclusions de nombre de travaux antérieurs, se révèlent en désaccord avec les observations résultant d'autres expérimentations.

Nous tenons, à ce propos, à souligner une fois de plus que notre étude n'a d'autre objet que d'apporter une"contribution"à des recherches qui sont toujours d'actualité, puisque les stellites ne paraissent pas sur le point de détrôner les alliages précieux.

Mais, s'il nous faut donner une conclusion précise à notre travail, étant donné les résultats concordants des expériences faites sur les alliages A, B, C et D, nous n'hésiterons pas à émettre l'opinion que le meilleur joint sera obtenu en cuisznt sous vide (amelioration 20 %) une céramique opaque appliquée sur un alliage dépoli (amélioration 2,57 %), non traité à l'acide fluorhydrique (amélioration 1,34 %) et oxydé (amélioration 50 %).

Nous ne manquerons pas, quant à nous, de suivre avec intérêt les travaux qui pourront encore être entrepris sur ce sujet.

Vu le Président de Thèse

H. CADENAT

Vu et permis d'imprimer

Toulouse le 26 Avril 1972

Le Président du Conseil de l'Université Paul Sabatier

L. LARENG

BIBLIOGRAPHIE

1. ANTHONY, BURNETT, SMITH & BROOKS:
-Shear test for measuring bonding in cast gold alloy porcelain composites.
Journal of Dental Research
Vol 49 nº 1 p 27 1970

2. ASGAR & PEYTON:
-The effect of certain variables in the bond strength of porcelain fused to gold.
Abstract M 34 read at the annual meeting of the international association for Dental Research 1962

3. BOROM & PASK:
-Role of adherence oxides in the development of chemical bonding at glass-metal interfaces.
Journal of American Ceramic Society
Vol 49 p 1 1966

4. BRISON:
-Méthode de préparation des lames minces polies de grains minéraux.
Amer. Miner. oct 1951

5. BUCKLEY:
-Cristal growth.
J. Wiley & Sons New-York 1951

6. CLAVIER:
-Porcelaine cuite sur or.
Actualité Odonto-Stomatologique
Vol 37 p 103 1957

7. CONFORTI:
-Consideration on the physical and chimical properties of porcelain and metallic understructure.
Dental Cadmos (Milano)
Vol 35 p 497 avr 1967

8. CONFORTI:

-Consideration on the physical and chimical properties of porcelain and metallic understructure.
Dental Cadmos (Milano)
Vol 36 p 67 Jan 1968

9. CUSTER:
-The effect of the gold oxidation in the porcelain fused to gold bond.
Thèse, Université de l'école dentaire du Michigan
1961

10. CUSTER:
-Effect of certain variables in the bond strength of porcelain fused to gold.
I.A.D.R. Vol 40 p 94 1962

11. CUSTER:
-Techniques influencing strength of the porcelain fused to metal restoration
New-York Journal of Dentistry
Vol 39 p 118 Apr 1969

12. DIETZEL & COENEN:
-Relation entre les propriétés électrochimiques des métaux précieux et leur mouillabilité par le verre en fusion.
Glastechnische Brichte
Vol 32 nº 9 p 357 1957

13. Mc DONALD & EBERHART:
-Adhesion in aluminium oxide-metal systems.
Trans. Met. Soc. AIME 233
p 512 1965

14. DUNSWORTH:
-Porcelain fused to metal.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 8 p 635 1958

15. DUNSWORTH:
-Porcelain fused to gold.
Dent. Mag and Oral Topics
Vol 79 p 28 Mars 1962

16. EICHNER:
-La liaison des céramiques pour les alliages de métaux précieux: examens au microscope optique et électro-

nique.
Deut. Zahnaer. Zeit.
Vol 23 p 373 Mars 1968

17. FAIRHURST & LEINFELDER:
-Heat treating porcelain enameled restorative.
Journal of Dental Research
Vol 43 nº 5 p 925 1964

18. FAIRHURST & LEINFELDER:
-Heat treatment porcelain enameled restorations.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 16 p 554 1966

19. FISCH:
-Die porzellan-verblendkrone.
Revue mensuelle Suisse d'Odontologie
Vol 71 p 11 1961

20. FOWKES:
-Determination of interfacial tension, contact angles and dispersion forces.
Jour. Phy. Chem.
Vol 66 p 382 1962

21. FOWKES:
-Additivity of intermolecular forces at interfaces.
Jour. Phy. Chem.
Vol 67 p 2538 1963

22. FOWKES:
-Attractive forces at interfaces; chemistry and physics of interfaces.
American Chemical Society (Washington, DC)
p 1 1965

23. FREESE:
-Porcelain fused to metal.
Tic (Albany)
Vol 25 p 10 Jul 1966
Vol 25 p 1 Aug 1966
Vol 25 p 3 Sep 1966

24. GOOD:
-Estimation of surface energies from contact angles.
Nature
Vol 212 p 276 1966

25. GOOD & GIRIFALCO:
-A theory for estimation of surface and interfacial energies.
Journal Phys. Chem.
Vol 64 p 561 1960

26. GOOD & GIRIFALCO:
-Estimation of surface and interfacial energies.
Advances Chem.
Vol 43 p 74 1964

27. GRIFFITH;
-The phenomena of rupture and flow in solids.
Phil. Trans. Soc. London A 221
p 163 1920

28. HAGGARD:
-Clinical aspects of porcelain bonded to gold.
Rev. Dent. Liban
Vol 15 p 15 Oct 1965

29. HAMA M. & A.:
-Study on the baking of the mixed porcelain affixed to porcelain tooth.
Odontology (Tokyo)
Vol 53 p 356 Oct 1965

30. HEIDENDREICH, STURKEY & WOODS:
-Investigation of secondary phases in alloys by diffraction of electrons and the electron microscope.
Jour. Appl. Physiol.
Vol 17 p 127 1946

31. HINTENBERG:
-Keramik-brenntechnik in verschiedenen öfen
Dent. Lab.
Part I Vol 3 p 93 1964
Part II Vol 4 p 117 1964
Part III Vol 5 p 176 1964
Part IV Vol 6 p 203 1964
Part V Vol 9 p 300 1964
Part VI Vol 11 p 379 1964

32. HOFFMAN:
-Porcelain fused to gold
Certified Dental technique

Vol 1 p 3 Mars 1965

33. HUNTER & BROWNELL:
-Thermal expansion and elastic properties of two phase ceramic bodies.
Journal of American Ceramic Society
Vol 50 p 19 1967

34. JOHNSTON & DYKEMA
-The use and construction of gold crowns with a fused veneer.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 6 p 811 1956
-Porcelain veneers bonded to gold casting.
J.P.D. Vol 8 p 120 1958
-Construction and assembly of porcelain veneer gold crowns and pontics.
J.P.D. Vol 12 p 1125 1962

35. JOHNSTON, MUMFORD & DYKEMA:
-Modern practice in dental ceramics.
Saunders Compagnie (Philadelphia & London)
p 157 1967

36. JOUENNE:
-Céramique générale. Notions de physico-chimie.
Gauthier Villars, edit. (Paris) 1960

37. KAABER:
-Dental metal-ceramics: a survey of the development of the enameling technic in dentistry.
Odont. T.
Vol 75 nº 15 p 317 Sep 1967

38. KAZI-TAMI:
-Etude dilatométrique comparée des éléments du complexe céramo-métallique.
Thèse, Université de Genève 1966

39. KELLENBERGER:
-Das folienabdruckverfahren für elektronen-und lichtmikroskopie.
Z. WISS. Mikroskop.
Vol 63 1956

40. KELLY:
-Tensile strength determination of the interface bet-

ween porcelain fused to gold.
Journal of Biomedical Material Research.
Vol 3 p 403 Sep 1969

41. KING, TRIP & DUCKWORTH:
-Nature of adherence of porcelain enamel to metal.
Journal of American Ceramic Society
Vol 42 nº 11 p 504 1959

42. KNAP & RYGE:
-Study of bond strength of dental porcelain fused to metal.
Journal of Dental Research
Vol 45 nº 4 p 1047 1966

43. LAUTENSCHLAGER:
-Microprobe analyses of gold-porcelain bonding.
Journal of Dental Research
Vol 48 p 1208 Nov Dec 1969

44. LAVINE & CUSTER:
-Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold.
Journal of Dental Research.
Vol 45 p 32 Jan Fev 1966

45. LAVINE, MEYER & CUSTER:
-Variables affecting the porcelain fused to gold bond.
I.A.D.R. Vol 41 p 140 1963

46. LEIBOWITCH:
-Porcelaine cuite sur alliage précieux.
Revue Française de Stomatologie
Vol 9 p 825 Juin 1962

47. LEINFELDER, FAIRHURST, O'BRIEN & RYGE:
-Evolution of gases from high-fusing gold alloys.
Journal of Dental Research
Vol 45 nº 4 p 1154 1966

48. LEONE & FAIRHURST:
-Some mecanical properties of porcelain enamel.
Presented before I.A.D.R. Toronto Jul 1965

49. LEONE & FAIRHURST:
-Bond strength and mecanical properties of dental

porcelain enamels.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 18 nº 2 p 115 1967

50. LYON, COWGER, WOYCHESIN & MILLER:
-Porcelain fused to gold: evaluation and esthetic.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 10 p 319 1960

51. MARBOE & WEYL:
-A method for studying the forces between metals and ionic substances.
Journal Appl. Phys.
Vol 20 p 124 1949

52. MAREN:
-Ceramics on metal: a short description of the general properties of ceramics bonded to metal.
Deut. Zahnaer. Zeit.
Vol 25 nº 2 p 307 Feb 1970

53. MATTOX:
-Influence of oxygen on adherence of gold film to oxide substrates.
Jour. Appl. Phys.
Vol 37 p 3613 1966

54. MOORE & THORNTON:
-Effect of oxygen on the bonding of gold to fused silica.
Journal of Res. Bur. Stand.
Vol 62 nº 3 p 127 1959

55. MORRISON:
-Staining porcelain bonded to metal restorations.
Journal of Prosthetic dentistry
Vol 15 p 713 Jul 1965

56. MORSE:
-Porcelain fused to metal: comparaisons of the air-fired and vacuum-fired porcelain jacket crowns and porcelain fused to precious metal.
Dental Practician
Vol 9 1962

57. NALLY:
-Analyse chimique et tests mécaniques du complexe

céramo-métallique.
International Dental Journal
Vol 18 p 309 Jun 1968

58. NALLY & BERTA:
-Recherche expérimentale sur les propriétés mécaniques des céramiques sur alliages.
Revue Mensuelle Suisse d'Odontologie
Vol 75 nº 1 p 94 1965
Vol 75 nº 2 p 192 1965

59. NALLY, MONIER & MEYER:
-Distribution topographique de certains éléments de l'alliage et de la céramique au niveau de l'interface.
Revue Mensuelle Suisse d'Odontologie
Vol 78 nº 9 p 868 1968

60. NALLY, FARAH & CRAIG:
-Experimental stress analysis of dental restorations
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 17 p 277 1967 Part I
Vol 17 p 292 1967 Part II
Vol 22 p 333 1969 Part III
Vol 22 p 346 1969 Part IV
Vol 22 p 565 1969 Part V
Vol 22 p 663 1969 Part VI
Vol 23 p 177 1970 Part VII
Vol 24 p 174 1970 Part IIX
Vol 25 p 307 1971 Part IX

61. NALLY & MEYER:
-Recherches expérimentales sur la nature de la liason céramo-métallique.
Revue Mensuelle Suisse d'Odontologie
Vol 80 nº 3 p 250 1970

62. NISHIMURA & NOMOTO:
-Distortion of porcelain bonding gold alloy by heat treatment.
Jour. Jap. Res. Soc. Dent. Materials Appliances.
Vol 21 p 35 Apr 1970

63. NISHIYAMA & YOSHISHIGE:
-Factors affecting the bonding strength of porcelain fused to gold.

Shika Gakuko
Vol 70 p 35 Jun 1970

64. O'BRIEN:
-Adhesion between fused porcelain and various metals.
I.A.D.R. Vol 41 p 140 1963

65. O'BRIEN & RYGE:
-Relation between molecular forces calculation and observed strength of enameled-metal interfaces.
Journal of American Ceramic Society
Vol 47 p 5 1964

66. O'BRIEN & RYGE:
-Contact angles of drops of enamels on metal.
Journal of prosthetic Dentistry
Vol 15 nº 6 p 1094 1965

67. PARTRIDGE:
-The adhesion of glass to metal (Glass to metal seals)
The Society of Glass Technologie (England)
p 200 1949

68. PASK:
-Glass-metal "Interface" and "Bonding".
Berkeley, California, Inorganic Materials Research division of Lawrence radiation laboratory and department of mineral technology.
University of California U.C.R.L. 10611
Vol 3 1963

69. PASK & FULRATH:
-Fundamentals of glass to metal bondings.
Journal of American Ceramic Society
Vol 45 nº 12 p 592 1962

70. PENTEL, SCHECTMAN, BRANDMARK, UFTRING & FEUERMAN:
-Platinium, iridium and fired porcelain restorations for operative and prosthetic procedures.
Dental Digest
Vol 60 nº 11 p 488 1954

71. POGGIOLI:
-Composition chimique des céramiques et métaux, conséquences pratiques.
Actualités Odonto-Stomatologiques
nº 84 p 399 Dec 1968

72. POGGIOLI:
-Le scellement d'un métal et de la céramique dentaire.
Actualités Odonto-Stomatologiques
nº84 p 417 Dec 1968

73. POGGIOLI:
-Etude microphotographique des porcelaines opaques utilisées pour l'émaillage des alliages dentaires.
Revue Française d'Odonto-Stomatologie.
Vol 17 p 333 Mar 1970

74. POGGIOLI & TULEFF:
-Utilisation de la diffractométrie des rayons X pour l'étude minéralogique des porcelaines opaques.
Revue Française d'Odonto-Stomatologie
Vol 17 Fev 1970

75. PRUDEN:
-Solder connections with porcelain fused to gold.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 22 p 679 Dec 1969

76. Von RADNOTH:
-Study on the morphology of the interface between fine metal alloys and ceramic bonded to crowns.
Deu. Zahnaer. Zeit.
Vol 24 nº 12 p 1029 1969

77. Von RADNOTH:
-ELectron microscopic investigation of oxide layer formation in metal-ceramic systems.
Deut. Zahnaer. Zeit.
Vol 24 nº 2 1970

78. Von RADNOTH & LAUTENSCHLAGER:
-Electro microscopic investigation of the porcelain to gold interface in fused dental crowns.
Présenté devant le Dental Materials Group of I.A.D.R.
46 th General Meeting Mars 1968

79. Von RADNOTH & LAUTENSCHLAGER:
-Metal surface changes during porcelain firing.
Journal of Dental Research
Vol 48 nº 2 p 321 1969

80. RAWSON:
-Inorganic glass-forming systems.

Academic Press London & New-York 1967

81. RITZE:
-Testing of gold-platinium alloys and its combinations with ceramic materials.
Deu. Zahn Mund Kief.
Vol 47 p346 1966

82. RYGE:
-Current American research on porcelain fused to metal restoration.
International Dental Journal
Vol 15 p 385 Sep 1965

83. SELSING:
-Internal stresses in ceramics.
Journal of American Ceramic Society
Vol 44 p 419 1961

84. SHELBY:
-Practical considerations and design of porcelain fused to metal.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 12 p 542 1962

85. SHELL & NIELSEN:
-Study of bond between gold alloys and porcelain.
Journal of Dental Research
Vol 41 nº 6 p 1424 1962

86. SHERRING-LUCAS:
-Bonded porcelain to gold.
Dental Technician (Londres)
Vol 11 p 98 Nov 1966
Vol 19 p 109 Dec 1966

87. SILVER, KLEIN & HOWARD:
-Platinium-porcelain restorations.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 6 nº5 p 695 1956
-Porcelain fused to metal restorations.
Journal of Prosthetic Dentistry
Vol 10 p 1055 1960

88. SINGER & GERMAIN:
-Les glaçures céramiques.
Borax Français p 3 1960

89. SMITH:
-Considerations in the current use of porcelain fused to gold.
International Dental Journal
Vol 18 p 280 Jun 1968

90. STANANOUGHT:
-A study of the bonded porcelain technique.
Dental Technician.
Vol 20 p 22 Mar 1967

91. THEISEN:
-Quantitative electron microprobe analysis.
Springer-Verlag Berlin & New-York 1965

92. THOMAS:
-La céramique cuite sur métal.
Annales Odonto-Stomatologiques de Lyon
Vol 22 p 25 1966

93. TUCCILLO:
-Creep and sag properties of porcelain-gold alloys.
Journal of Dental Research
Vol 46 p 579 1967

94. VICKERY & BADINELLI:
-Nature of attachment forces in porcelain-gold system.
Journal of Dental Research
Vol 47 nº 5 p 683 1968

95. VOLPE, FULRATH & PASK:
-Fondamentals of glass-to-metal bonding.
Journal of American Ceramic Society
Vol 42 p 102 1959

96. WEYL:
-"Surface forces of solids as effected by the polarisation properties of ions" in adhesion and adhesives fundamentals and practice.
John Wiley & Sons (New-York) p 36 1954

97. WEYL:
-Partial surface energies, read before the American Ceramic Society, 68 th annual meeting 1966

98. WHITE & DROBEK:
-Effect of residual abrasives on wettability of poli-

shed gold surfaces.
Jour. Phys. Chem.
Vol 70 p 3432 1966

99. ZAAZOU:
-A study on the impact strength between air fired and vacuum fired porcelain.
Egypt Dental Journal.
Vol 12 p 63 1966